SYNTHETIC POLYMERIC MEMBRANES

A Structural Perspective

Second Edition

ROBERT E. KESTING
IRVINE, CALIFORNIA

A Wiley-Interscience Publication
JOHN WILEY & SONS
New York Chichester Brisbane Toronto Singapore

Р.Е. КЕСТИНГ

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

Структурный аспект

Перевод с английского
А. И. МУДРАГЕЛЯ и А. И. КОСТИНА
под редакцией доктора химических наук
В. К. ЕЖОВА

МОСКВА
«ХИМИЯ»
1991

УДК 678.06:62-278:66.067.2.38
К36

Синтетические полимерные мембраны/Р. Е. Кестинг. — М.: Химия, 1991. — 336 с. — ISBN 5-7245-0169-4.

Рассмотрены мембраны различных типов: монолитные (непористые), пористые, жидкие и биологические (природные и синтетические), асимметричные и композиционные, а также области их применения. Подытожен опыт интенсивного развития мембранных процессов за последнюю четверть века. Основное внимание уделено влиянию структуры мембраны на характеристики различных мембранных процессов. Обсуждены особенности полимеров, определяющие свойства мембран. Даны рекомендации для изготовления мембран определенной структуры.

Для научных и инженерно-технических работников, занятых в области химии и физической химии полимеров, физиков, биотехнологов. Может быть полезна студентам и преподавателям вузов соответствующих специальностей.

Табл. 66. Ил. 153. Библиогр.: 631 назв.

Научное издание

КЕСТИНГ РОБЕРТ Е.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

Редакторы: *Н. И. Машинская, Г. М. Медникова*
Художник *И. К. Капралова*
Художественный редактор *Н. В. Носов*
Технический редактор *Л. Н. Богданова*
Корректоры *С. И. Голубева, Н. А. Иванова*

ИБ № 2508

Сдано в набор 12.06.90. Подписано в печать 28.11.90. Формат 60×90 1/16. Бумага тип. № 2. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 21,0. Усл. кр.-отт. 21,0. Уч.-изд. л. 24,96. Тираж 2650 экз. Заказ 404. Цена 3 р. 30 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2. Московская типография № 11 Госкомпечати СССР. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

К $\frac{2804070000-161}{050(01)-91}$ 118—90

ISBN 0-471-80717-6 (США)
ISBN 5-7245-0169-4 (СССР)

Оглавление

Эта книга посвящается Лоэбу и Соурираджану по случаю двадцатипятилетней годовщины изобретения ими гиперфильтрационной мембраны с цельносформированным поверхностным барьерным слоем — события, которое не только сфокусировало научные интересы на преимуществах мембран с негомогенностью по толщине, но явилось также предвестником прихода «золотого века» мембранологии.

Предисловие

В книге рассмотрены синтетические полимерные мембраны — тонкие полимерные пленки в твердом либо в жидком состоянии, которые ведут себя как полупроницаемые барьеры для газообразных, жидких или твердых пермеатов. Во втором издании, как и в первом, внимание преимущественно акцентируется на самих мембранах, а не на процессах разделения и областях их использования. По мнению автора, такой подход может привлечь в ряды мембранологов химиков, синтетиков, физиков, биотехнологов, связанных с разработкой и применением мембранной технологии, а также преподавателей и студентов технических учебных заведений и работников промышленности, т. е. тех, кто связал свои научные интересы с этой перспективной областью технологии. Для них книга может стать начальным руководством и учебником.

Второе издание было переработано и расширено по сравнению с первым, где основные принципы и концепции описаны лишь в общих чертах. В гл. 1, являющейся введением, изложены взгляды автора на проблему и дается краткий исторический и экономический обзор. В гл. 2 рассматривается использование мембран в разделительных процессах, а в гл. 3 — другие области применения мембран. Гл. 4 «Мембранные полимеры» имеет ключевое значение, поскольку в ней рассматриваются и обсуждаются характеристики и структура полимеров, из которых изготавливаются мембраны. Поскольку эта книга написана с перспективой, в ней особое внимание уделено максимально доступным в настоящее время и перспективным материалам. Гл. 5 «Полимерные раство-

ры» представляется важной, поскольку большинство мембран отливается из растворов. Гл. 6—9, в которых рассмотрены структура и синтез полимерных мембран различных классов, составляют ядро этой книги. Гл. 10 «Биологические мембраны» охватывает класс мембран, которые впервые с успехом используются на практике.

Благодаря персональному участию в мембранных научных исследованиях и разработках в течение более чем двух десятков лет, у меня были установлены личные контакты со многими исследователями в этой области. Хочется выразить свою благодарность каждому из них не только за творческий вклад в исследования мембранной технологии, но также за дискуссии, способствующие моему углублению в познании объекта обсуждеиия. Особо хочется поблагодарить Р. Шульца, С. Соурираджана, С. Лоэба, Т. Матсуура, К. Кеннона, А. Кастро, Д. Кадотте, М. Моррисона, Д. Хоэрншемейера, К. У. Солтонсталя, Д. Хеиса, М. Триподи, И. Кабассо, Х. Хоэиа и Д. Г. Хельмке. Выражаю также благодарность моей жене Эдит за помощь в техническом оформлении книги и издателю, без которого идея этой книги не могла быть реализована.

Ирвин, Калифорния,
апрель 1985 г.

Р. Е. КЕСТИНГ

Предисловие редактора перевода

Книга Р. Е. Кестинга, если судить по оглавлению, охватывает практически все узловые вопросы полимерной мембранной технологии, за исключением, пожалуй, вопросов конструирования и моделирования мембранных аппаратов и оптимизации схем разделения. Однако оглавление не отражает того, что во всех разделах книги основное внимание автора сосредоточено на структуре полимерной мембраны и механизме ее образования. В уже вышедших монографиях достаточно подробно показана взаимосвязь разделительных свойств и структуры полимерных материалов и мембран. Сегодняшнее представление о механизме транспорта молекул и ионов через мембрану позволяет в ряде случаев прогнозировать, какая структура материала была бы оптимальна для решения поставленной задачи.

В этой книге впервые сделана попытка обобщить накопленные сведения и даны рекомендации для выбора полимерной мембраны с оптимальной для исследования структурой.

На многочисленных примерах показано, как, используя различные приемы подготовки исходных растворов и формования мембран или меняя последовательность операций, продолжительность и параметры процесса, можно получить мембраны различных структур на основе одного и того же исходного материала. Большое внимание в книге уделено рассмотрению полимеров для мембран и полимерных растворов, природе различных взаимодействий в растворе, роли растворителей и жидкостей, в которых полимеры не растворяются. Рассмотрение проводится с минимальным использованием математического аппарата, но с привлечением огромного экспериментального материала и практических рекомендаций, очень часто на основе личного опыта автора. Ввиду того что в книге много сведений практическкго характера, она

может быть рекомендована как методическое и справочное пособие. Детально рассмотрены методы физико-химического анализа структуры полимерных материалов, при этом наиболее полно описан метод рентгеноструктурного анализа.

Хочется обратить внимание читателей на раздел, посвященный фазоинверсионным мембранам. Фазовая инверсия в настоящее время является одним из широко применяемых процессов формирования барьерных слоев, весьма разнообразных в технологическом аспекте. Однако этот способ формования мембран освещен в научной литературе весьма скудно. Р. Е. Кестинг восполняет этот пробел, подробно рассмотрев каждый из приемов, с помощью которых может быть осуществлена фазовая инверсия. По этим же соображениям с интересом воспринимается глава о жидких и динамически образованных мембранах, разделы об использовании мембран для хранения различных продуктов и создания мембранных реакторов.

К недостаткам книги можно отнести некоторые повторы, употребление редко встречающихся или профессиональных терминов.

Книга может быть полезна научным, инженерно-техническим работникам, специалистам проектных институтов, преподавателям и студентам, чьи интересы лежат в области мембранной технологии.

Доктор химических наук *В. К. Ежов*

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует множество подходов к рассмотрению проблем, из которых можно выделить следующие: эмпирический, феноменологический, гидродинамический и структурный.

Эмпирический подход имеет наибольшее практическое применение. Характеристики и устойчивость мембран определяют после проведения и анализа экспериментов — от предварительной подготовки разделяемой смеси до формования мембран и определения их стойкости к воздействиям окружающей среды.

Феноменологический подход был развит на ранних стадиях исследования этого нового процесса. Он основывается на качественном анализе транспорта вещества с использованием математических моделей. К его достоинствам можно отнести возможность объяснения явлений *post facto* и экстраполяций, хотя и в ограниченных пределах. Этот подход, однако, не позволяет наметить пути для создания мембран с улучшенными свойствами [1].

При гидродинамическом подходе не рассматриваются сами мембраны. Он направлен на изучение процессов, происходящих на поверхности раздела мембраны и окружающей ее среды [2]. Так, гидродинамическими исследованиями было установлено, что мембрану можно модифицировать путем изменения граничных слоев или гель-слоев, а также то, что в некоторых случаях транспорт через мембрану не является определяющей стадией для процессов разделения.

Суть структурного подхода заключается в рассмотрении непосредственно самой мембраны, и, как видно из подзаголовка книги, в этом случае основное внимание уделяется структуре мембран.

1.1. СТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД В МЕМБРАНОЛОГИИ

Приверженцы структурного подхода полагают, что для установления взаимосвязи между структурой и свойствами мембран необходимо по возможности полное знание их морфологии. С их точки зрения, недостаточно знать лишь то, что транспорт пермеата проходит через поры мембраны; чрезвычайно важно установить природу пор и способы формирования мембран. Возможность решения этой задачи обусловлена тем, что простран-

Таблица 1.1. Структурные уровни и их влияние на свойства асимметричных ацетатцеллюлозных мембран для гиперфильтрации

Структурные уровни			Эффекты		
порядок	вид	разновидности	золь	гель	свойства
Первичный	Химическая группа	Ацетильная Гидроксильная	Растворимость (см. табл. 1.2) Плотность кольца (третичная структура) возрастает с увеличением степени замещения	Гидрофильно-гидрофобный баланс Упорядоченность увеличивается с ростом концентрации ацетильных групп Капиллярные силы (взаимодействие мембрана — вода)	Проницаемость Селективность Гидролитическая устойчивость Набухание Компактность Смачиваемость
Вторичный	Мономер C (звено цепи)	Циклическая, глюкозидная, β-1,4-связь между звеньями; однородность замещения Экваториальное замещение	Растворимость Упорядоченность (взаимодействие полимер — полимер)	Упорядоченность (влияние на третичную структуру)	Селективность Термическая устойчивость Сопротивление сжатию
Третичный	Макромолекула	Конформация; стержень (низкая M); статистический клубок (высокая M); M; ММР; содержание α-целлюлозы	Растворимость Вязкость Упорядоченность Мутность (плотность клубка возрастает с увеличением СЗ)	Маленькие поры — среднее значение межцепных смещений Целостность увеличивается с ростом M Упорядоченность возрастает при сужении пика ММР Упорядоченность возрастает с увеличением концентрации α-целлюлозы	Селективность Механические свойства
Четвертичный (микроскопический)	Макромолекулярный агрегат (супермакромолекула)	Поверхностный слой: соединенные и плотноупакованные мицеллы; подструктура: открытые ячейки	Размер мицеллы (мутность) Однородность мицелл (упорядоченность) Вязкость Стабильность Тиксотропия	Поверхностный слой: толщина и целостность [присутствие больших пор (дефектов) зависит от размера мицеллярных образований] Подструктура: пористость Маленькие ячейки (ультрагель) Большие ячейки (микрогель)	Проницаемость Селективность Мокро-сухая обратимость
Мембрана (фильтрующий материал)	Конфигурация	Плоская мембрана; полое волокно; трубка	Вязкость: полое волокно ≫ плоская мембрана или трубка	Пористость: плоская мембрана или трубка ≫ полое волокно	Проницаемость: плоская мембрана или трубка ≫ полое волокно
Окончательный	Упаковка	Плоскорамный элемент; рулонный элемент; патронный фильтр; половолоконный элемент; трубчатый элемент	—	—	Плотность упаковки: полое волокно ≫ ≫ плоская мембрана ≫ трубка Легкость очистки: трубка ≫ плоская мембрана > полое волокно

ственные и химические свойства мембранных пор по своей природе скорее динамичны, чем статичны, и следовательно, чувствительны к изменениям их взаимодействия с раствором, растворителем, а также параметров окружающей среды.

Методология структурного подхода основана на рассмотрении различных морфологических уровней, обнаруженных в характерном образце асимметричной мембраны из ацетата целлюлозы для гиперфильтрации (табл. 1.1).

Важно отметить, что различные структурные уровни присутствуют даже в зарождающихся мембранах, т. е. золь-структура предшествует окончательной структуре мембраны в гель-состоянии [3—5]. Другими словами, задача создания мембраны с заданными проницаемостью, селективностью и стабильностью может быть решена путем приготовления набухших н упорядочениых золь-структур, чья целостность должна быть сохранена при переходе золь → гель.

Несмотря на то что разброс структурных уровней, приведенных в табл. 1.1, очень велик, даже они не полностью исчерпывают всех возможностей.

Ниже приведены данные по растворимости гомогенного ацетата целлюлозы с различными степенями замещения (СЗ) [6]:

Степень замещения	Растворитель
2,8—3,0	Хлороформ
2,2—2,8	Ацетон
1,2—1,8	Метилцеллозольв
0,6—0,8	Вода
0,0—0,6	Растворители целлюлозы

Гомогенно замещенный ацетат целлюлозы получали ацетилированием целлюлозы до практически полностью замещенного триацетата целлюлозы с последующим гомогенным деацетилированием до диацетата целлюлозы в растворе. В том случае, когда проводится гетерогенное ацетилирование с заданной степенью замещения, получаемый продукт не является однородным, и его можно рассматривать как физическую смесь триацетата целлюлозы и непрореагировавшей целлюлозы. Растворимость таких материалов сильно отличается от растворимости их гомогенных составляющих. Кроме того, данные по растворимости приведены исключительно для полимеров целлюлозы, содержащих только ацетильную и гидроксильную группы. В том случае, когда для замещения используются другие ацилы или эфиры карбаминовой кислоты, образуется широкий спектр эфиров ацетата целлюлозы. Производные ацетата целлюлозы с различными группами — алифатическими и ароматическими ацильными, парафинными или олефинными, ионогенными или неионогенными — существенно влияют на переработку и конечные характеристики получаемых продуктов. При введении боковых цепей с образованием привитых сополимеров также возможна глубокая модификация.

Изложенное выше только подчеркивает важность рассмотрения структурного строения на примере одного класса полимеров для мембран одного физического типа и определенной области применения. Если принять во внимание все возможные синтетические полимеры для мембран, предназначенные для различных областей применения, и большое разнообразие их физических структур, то очевидно, что область рассмотрения будет чрезвычайно расширена.

1.2. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Несмотря на то что применение природных полимеров (таких как целлюлоза) в качестве материалов для фильтрации было известно давно, историю синтетических полимерных мембран следует начать с получения Шенбейном [8] в 1846 г. нитрата целлюлозы, первого синтетического (в действительности, полусинтетического) полимера. В течение первого столетия после получения нитрата целлюлозы преимущественно применялись целлюлозные мембраны. В 1855 г. Фик [9] использовал нитратцеллюлозные мембраны для проведения своих исследований по диффузии, ставших впоследствии всемирно известными. В том же году Лермит [10] впервые сформулировал основы транспорта раствора через мембрану, а именно: проницаемость является результатом взаимодействия пермеата с мембраной. Он показал, что теория растворения и теория пор (капиллярная теория) не исключают друг друга, а взаимно, без особых отклонений, дополняют одна другую. В 1860 г. Шумахер [11] разработал мембраны из нитрата целлюлозы в форме трубки (опытные образцы просто погружались в коллоидные растворы), которые используются н н настоящее время. В 1872 г. Баранецкий [12] получил первые плоские мембраны. Изменяя концентрацию нитрата целлюлозы, Бехгольд [13] в 1906 г. изготовил первые партии микрофильтрационных мембран с порами одинакового размера. Он также первым установил соотношение между точкой пузырька, поверхностным натяжением и радиусом поры. Представление о распределении пор по размерам было развито Карплусом [14], совместившим технические приемы для определения точки пузырька и измерения проницаемости по методу Хагена — Пуазейля.

Структурная интерпретация синтетических полимеров стала возможной после установления Staудингером [15] в 1920 г. того, что полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения. Мейер и Марк [16] использовали дифракцию рентгеновских лучей для установления существования в плотных полимерных структурах областей дальнего порядка (кристалличность). Они расширили понятие бахромчатой мицеллы, введя такие термины, как складчатая конфигурация (ламели) и конфигурация развернутой цепи.

Молекулярно-массовое распределение изучалось различными методами; наиболее приемлемым оказался метод гель-проникающей хроматографии, получивший развитие в работах Бенойта и др. [17] в 1966 г. Анализ структуры макромолекул — новая область исследований. Разветвленный полиэтилен был изучен Швалоу в 1935 г., а линейный стереоспецифический полиэтилен — Зиглером [18] в 1953 г. После 1960 г. были изучены статистические, блок- и привитые сополимеры, изменения их первичных, вторичных и третичных структур в пленках, а также структура и характеристики мембран.

Хотя Мейгольд [19] и обсудил возможные системы, состоящие из вещества и пустот, непосредственные микроскопические наблюдения стали возможными лишь после создания электронного микроскопа. Фон Арденн [20] продолжил исследования Майера и Бейтельспахера [21] и Хельмке [22], которые в микрофильтрационных мембранах впервые обнаружили истинную природу микроструктур с наличием пустот.

Первые попытки измерения и изменения пористости мембран были в значительной степени эмпирическими. Бехгольд [23] заметил, что проницаемость изменяется обратно пропорционально с изменением концентрации «мембранно-

го вещества» в отливочном растворе. Бигелоу и Гемберлинг [24] отметили влияние на проницаемость продолжительности высыхания перед погружением в нерастворитель. Мальфитано [25] изменял соотношение эфира и спирта в растворяющей системе и был одним из первых, кто применил отжиг (гидротермическую обработку) в качестве метода для увеличения селективности. Для регулирования гель-структуры и улучшения физических свойств Шоэр [26] использовал глицерин и касторовое масло, а также нелетучие пластификаторы.

Кульминацией ранних попыток воспроизводимого приготовления мембран была разработка Сигизмонди и др. [27] и Элфордом [28] двух укрупненных серий качественных нитратцеллюлозных мембран. Браун [29] приготовил серии нитратцеллюлозных мембран высокого качества набуханием изначально плотных пленок в водно-спиртовых растворах различных концентраций. Он также был первым, кто использовал ацетат целлюлозы в качестве материала для мембраны и отметил ее негомогенность по толщине, что впоследствии сыграло важную роль при совершенствовании гиперфильтрационных процессов для обессоливания воды.

Бартель и ван Лоо [30], Элфорд [31] и Грейбер и др. [32] сделали первые попытки описать явления, проходящие в растворах полимеров до и во время процесса гелеобразования, от которого зависит структура мембраны. В 1960 г. в фундаментальной работе Майера и Шауермана [33] были выдвинуты важные гипотезы, которые впоследствии были использованы автором данной книги для классификации каждого класса фазоинверсионных мембран по их основным признакам.

Развитие ионообменных мембран тормозилось из-за сложности изготовления ионообменников в виде пленок [34]. Хотя Теорелл [35] в 1935 г. и Мейер и Сиверс [36] в 1936 г. развили представление об ионоселективных мембранах, в настоящее время признанное всеми, однако только в 1949 г. Юда и Мак Рай [37] создали ионообменные мембраны, пригодные для практического применения. Первые промышленные образцы микрофильтрационных мембран были изготовлены в Германии в 1927 г., а их промышленное производство освоено в США.

Золотой век мембранной технологии (1960—1980 гг.), можно сказать, начался в 1960 г. с момента изобретения Лоэбом и Соурираджаном [38] первых асимметричных ацетатцеллюлозных мембран для гиперфильтрации. Первоначально их использовали для процессов обессоливания воды гиперфильтрацией, а затем и для других мембранных процессов.

В течение этих двух десятилетий большой прогресс был достигнут фактически в каждой области мембранной технологии: применении, методах исследования, способах формования мембран, изучения химического строения и физической структуры, разработки различных типов мембран (табл. 1.2.). В настоящее время мембранная технология разработана достаточно хорошо, за исключением области изучения химической структуры. Однако несмотря на то, что основные принципы и методы уже установлены, изготовление мембран с заданными свойствами и их оптимизация для ряда специфических областей применения только начаты и в перспективе будут широко развиваться.

1.3. КОНФИГУРАЦИЯ И УПАКОВКА МЕМБРАН

Различают мембраны нескольких видов: трубка, полое волокно и плоская мембрана. В трубках раствор питания подается преимущественно внутрь, но не исключена подача и с внешней стороны трубки. Пучок трубок (элемент) целесообразно использовать в том случае, когда применяется раствор питания с высокой концентрацией (макро)частиц вещества, что приводило бы к загрязнению мембран других типов. Загрязнение и концентрационная поляризация могут быть снижены в трубках при повышении скорости циркуляции питающего раствора,

что способствует увеличению турбулентности. Кроме того, при этом внешняя и внутренняя поверхности трубок могут быть легко очищены. Такая конфигурация более всего благоприятна в гидродинамическом аспекте, поскольку поток через цилиндрические трубки легко регулировать и анализировать. Однако, трубчатые элементы являются довольно дорогими, так как характеризуются самой низкой плотностью упаковки, т. е. наименьшей площадью мембраны на данный объем упаковки.

Ниже приведены данные о плотности упаковки половолоконных и пленочных мембран [39]:

Конфигурация мембран	Площадь/объем, м⁻¹
Полое волокно* с внешним диаметром, мкм	
50	39 600
100	19 800
200	9900
300	6600
Плоская мембрана, рулонный элемент**	500—825
Трубчатая мембрана (внешний диаметр 1,27 см)**	170

* Рассчитано для внешнего диаметра с 50%-м использованием объема (коэффициент упаковки).
** Оценка.

Кроме того, требуется большое количество энергии для циркуляции питающего раствора, вследствие чего трубчатые элементы применяют только в тех случаях, когда невозможно использование мембран других конфигураций.

Полые волокна различаются диаметрами и толщинами стенок. Тонкие полые волокна с внешним диаметром около 80 мкм и стенками толщиной примерно 20 мкм, покрытыми с внешней поверхности тонким слоем полимера, достаточно прочны и могут использоваться для работы под давлением в качестве сосуда. Давление и питание подается с внешней стороны волокон. Высокая устойчивость таких волокон к сжатию обусловлена их химической и физической структурами, при этом устойчивость находится в обратной зависимости от проницаемости. Вследствие этого такие волокна характеризуются более низкими объемом пор и проницаемостью, чем аналогичные волокна плоской и трубчатой конфигурации. Для волокон не требуется высокая производительность единицы площади, как для других конфигураций, поскольку плотность упаковки волокон значительно выше. Недостатками тонких волокон являются склонность к загрязнениям и трудности, связанные с их очисткой. Загрязнение является следствием плохой циркуляции питающего раствора на поверхности волокон, что обусловливает необходимость использования растворов питания, свободных от примесей и, следовательно, их тщательной предварительной очистки.

Для уменьшения давления внутри волокна в процессах разделения газов иногда требуются более толстые волокна (рис. 1.1). В том случае, когда, как при гемодиализе, питающий раствор подается внутрь волокна, используются еще более

Таблица 1.2. Важнейшие этапы развития мембранологии (1960—1980 гг.)

Области применения	Этапы развития	Период, годы	Оценка перспективности метода
Технология	Обессоливание и очистка воды гиперфильтрацией (ГФ)	1967—1980	Низкая стоимость метода по сравнению с дистилляцией
	Гемодиализ	1965—1975	Наивысший уровень использования мембран
	Электродиализ (ЭД) в хлорщелочной ячейке	1970—1980	Уменьшение энергетических затрат на производство щелочи и хлора
	Ультрафильтрация (УФ) электролитическая регенерация суспензий красящих составов	1972	Уменьшение стоимости и возможность контроля загрязнений
	Микрофильтрация (МФ) стерилизация лекарств и парентеральных растворов	1970—1980	Эффективная стерилизация термически неустойчивых растворов
	удаление частиц из растворителей и вызывающих коррозию жидкостей в электронной промышленности	1975—1980	Более высокий выход продуктов электролиза
	Разделение газов	1980	Потенциально более эффективный способ разделения газов
	Контролируемое выделение	1980	Непрерывность выделения лекарств и гербицидов
	Генная инженерия	1980	Выделение чистых культур и микроорганизмов
Методы исследования полимерных мембран	Гель-проникающая хроматография (ГПХ)	1960	Метод измерения ММР
	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	1965	Возможность изучения морфологии на коллоидном уровне
Способы формования мембран	Метод мокрого формования мембран с поверхностным барьерным слоем	1960	Гиперфильтрация может быть использована на практике
	Трековые мембраны	1963	Промышленные мембраны с цилиндрическими порами
	Тонкопленочные композиционные мембраны	1971	Раздельная оптимизация поверхностного барьерного слоя и субструктуры для достижения высоких эксплуатационных характеристик
	Методы гелевого формования полых волокон	1971	Полые волокна для гиперфильтрации и диализа
	Методы мокрого формования полых волокон	1971	Полые волокна для гипер- и ультрафильтрации
	Метод сухого формования мембран с поверхностным барьерным слоем	1972	Простота обработки, мокро-сухая обратимость
	Метод гидролиза расплава для перфторированных иономеров	1972	Уменьшение энергетических затрат при производстве хлора и щелочи
	Формование микропористого вытянутого полипропилена	1974	Стойкая к действию растворителей микрофильтрационная мембрана
	Формование микропористого вытянутого политетрафторэтилена	1976	Самая стойкая к действию растворителей микрофильтрационная мембрана
	Метод сухого формования полых волокон	1978, 1980	Экономичное производство полых волокон для диализа, микро- и ультрафильтрации
	Тепловой фазоинверсионный процесс	1980	Первая фазоинверсионная полипропиленовая мембрана для МФ и контролируемого выделения
Химическая структура	Нецеллюлозные гомополимерные мембраны	1963—1980	Превосходные механические свойства, высокая стойкость к воздействию температуры и окружающей среды
	Иономерные мембраны	1970—1980	Превосходные эксплуатационные характеристики
	Мембраны из сополимеров	1970—1980	Получение полимеров с заданными свойствами
	Мембраны из смесей полимеров	1965—1980	Экономическая альтернатива для мембран из сополимеров
	Термопластичные полимеры, способные к образованию поперечных связей	1970—1980	Термопластично-термореактивные смешанные мембраны с повышенной стабильностью
	Тонкопленочные поликонденсационные структуры, полученные на границе раздела фаз	1980	Высокие эксплуатационные характеристики тонких пленок из мономеров
Физическая структура	Асимметричный ультрагель	1960	Первая гиперфильтрационная мембрана
	Гипотеза Майера — Шауермана для фазовой инверсии	1960	Рабочая гипотеза для формования фазоинверсионных мембран

Продолжение табл. 1.2

Области применения	Этапы развития	Период, годы	Оценка перспективности метода
Физическая структура	Жидкие поверхностно-активные мембраны	1962	Улучшение эксплуатационных характеристик мембран для ГФ введением добавок в раствор питания
	Жидкие эмульсионные мембраны	1967	Бесподложечные жидкие мембраны
	Определение структуры поверхностного слоя в асимметричных мембранах	1970—1973	Объяснение процессов образования поверхностного слоя и дефектов в нем
	Асимметричный микрогель	1972	Мокро-сухая обратимость мембран с поверхностным барьерным слоем
	Тонкопленочные композиционные структуры, полученные на границе раздела фаз	1980	Высокие эксплуатационные характеристики композиционных мембран для ГФ
	Анизотропные мембраны без поверхностного барьерного слоя	1980	Высокопроизводительные мембраны для МФ
	Мембраны, работающие по модели сопротивления	1980	Первые промышленные мембраны для газоразделения
	Иммобилизованные жидкие мембраны	1980	Жидкие мембраны, иммобилизованные внутри пористой подложки
Конфигурации и упаковка	Половолоконные элементы	1970—1980	Самая высокая плотность упаковки
	Рулонные элементы	1968	Эффективное использование асимметричных плоских мембран при средних давлениях
	Плоскорамные элементы многоразового использования	1970	Экономичное использование мембран для ГФ, УФ, МФ
	Плоскорамные элементы одноразового использования	1975	Экономичная альтернатива полым волокнам в процессах диализа
	Патронные фильтры	1970	Эффективное использование фильтров из плоских мембран для микрофильтрации

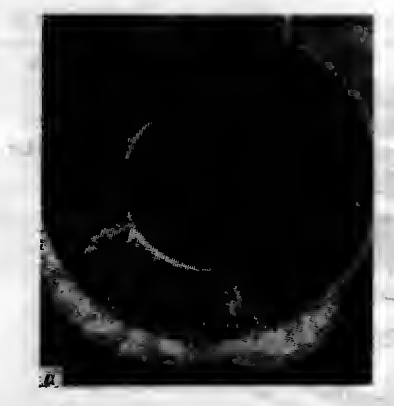


Рис. 1.1. Полые волокна для газового разделения:
а — волокна с развитой поверхностью; *б* — волокна для процессов высокого давления (Монсанто)

толстые волокна, называемые капиллярами. Типичные искусственные капилляры для почек имеют внешний диаметр 250 мкм и толщину стенок 10—12 мкм (такая небольшая толщина стенок обусловлена тем, что сопротивление пропорционально толщине мембраны). Использование тонкостенных капилляров оказалось возможным, так как при диализе перепады давления невелики. Наибольший внешний диаметр капилляров, применяемых в настоящее время, составляет около 825 мкм (рис. 1.2). Они применяются для ультрафильтрации растворов, содержащих грубые частицы.

Плоские мембраны производятся нескольких типов: бесподложечные, или «свободно стоящие» (состоящие только из мембранной матрицы); армированные (содержащие тканевую основу в матрице мембраны) и подложечные (представляющие собой композитную структуру, в которой матрица мембраны граничит с подложкой). Плоские мембраны могут изготовляться в различных упаковках. Самыми первыми были созданы плоскорамные элементы, которые в настоящее время используются для гипер- ультра- и микрофильтрации. Высокие капитальные и эксплуатационные затраты при использовании плоскорамных элементов частично компенсируются за счет низкой стоимости мембран и возможности их разнообразного применения.

В настоящее время плоскорамные элементы используются в виде компактных многопластинчатых эле-

Рис. 1.2. Капиллярная ультрафильтрационная мембрана (Амикон)

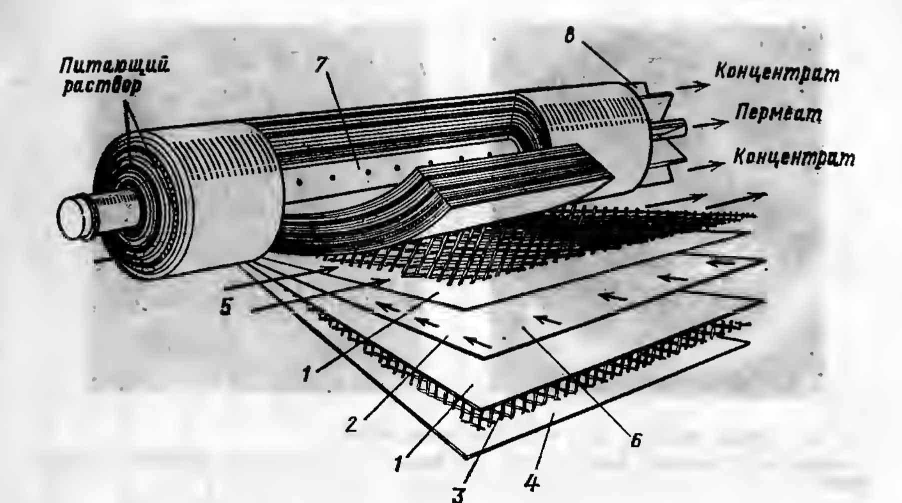


Рис. 1.3. Рулонный элемент (Абкор):

1 — мембрана; *2* — дренажный материал для стока пермеата; *3* — перегородка, создающая каналы для течения питающего раствора (напорный канал); *4* — покрытие; *5* — поток питания вдоль перегородки; *6* — поток пермеата (после прохождения через мембрану по дренажному материалу); *7* — поддерживающее устройство; *8* — отверстия для стока пермеата в трубку

ментов для почечного диализа. Они несколько проигрывают в эффективности, но ниже по стоимости по сравнению с почечным диализатором из капиллярных элементов.

Рулонные элементы-аппараты с эффективной плотной упаковкой первоначально (хотя и не очень эффективно) использовались для гиперфильтрации, однако в настоящее время они также находят применение для ультрафильтрации (рис. 1.3).

Рулонный элемент состоит из двух прямоугольных плоских мембран в виде «сэндвича» с рабочей поверхностью, обращенной наружу, и склеенных по трем сторонам прямоугольника. Внутри такого двухмембранного листа помещается материал, который имеет каналы для стока фильтрата. Открытый край листа примыкает к трубке, отводящей фильтрат, в которой предварительно проделаны отверстия. Пластмассовая сетка служит в качестве перегородки, отделяющей мембранные поверхности одна от другой. Листы мембран вместе с пластмассовой сеткой закручивают на трубку, служащую для отвода фильтрата, получая цилиндрическую упаковку, которую затем покрывают пластмассовой лентой или стеклянным волокном. При этом цилиндрические концы оставляют открытыми. Несколько таких элементов устанавливают в ряд в аппарате высокого давления, получая так называемый *мембранный модуль*. Раствор питания вводят в открытый конец элемента, который, обтекая перегородку параллельно оси трубки, доходит до другого открытого конца. Часть водного потока проникает через мембрану, стекает по дренажному материалу и собирается в трубке фильтрата.

Патронный фильтр является довольно удобной упаковкой, представляющей собой свернутые плоские мембраны. Он был разработан с целью увеличения плотности упаковки мембран и создания аппаратов, которые бы выдерживали конкуренцию с недорогими, но громоздкими плоскорамными аппаратами. Такая

Таблица 1.3. Рынок мембран (в млн. долларов) [40]

Области применения мембран	Годы				Среднегодовой относительный прирост (1983—1993 гг.), %
	1980	1983	1988	1993 (перспектива)	
Разделительные мембраны:					
получение питьевой воды обессоливанием	24	33	57	97	11,4
тонкая очистка воды и химических продуктов	10	15	33	72	17
очистка и концентрирование сточных вод	33	47	112	267	19
газовое разделение	5	10	20	30	12
электрохимия	1	5	27	144	40
диализ	100	80	80	80	0
Всего:	173	190	329	690	13,7
Мембраны в качестве подложки:					
устройства для управляемых выделений	80	132	354	964	22
биотехнология и другие специальные области применения	3	5	22	100	35
Всего:	83	137	376	1064	22,7
Итого:	256	327	705	1754	18

упаковка применяется только для микрофильтрации, поскольку она не выдерживает высоких давлений, а также потому, что микрофильтрация является единственным процессом, протекающим за счет перепада давления, в котором могут применяться мембраны с растягивающимися порами в верхних слоях витка. Растянутые поры имеют бо́льший эффективный диаметр, поэтому свернутой мембране соответствует более низкая точка появления пузырька по сравнению с несвернутой мембраной, из которой сделана эта упаковка. Поэтому, если необходимо получить приемлемую точку пузырька (0,35 МПа), соответствующую размеру пор 0,2 мкм, патронный фильтр с порами 0,2 мкм должен изготавливаться из мембраны с порами 0,17 мкм (точка пузырька 0,4—0,5 МПа).

1.4. РЫНОК ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Производство полимерных мембран не может удовлетворить потребностям рынка полимерных материалов в текстильной, бумажной, резиновой промышленности и при производстве пластмасс. Тем не менее при средней скорости роста 18%, который был предсказан до конца этого десятилетия, продажа в США, как ожидается, превысит 1 млрд. долларов к 1990 г. (табл. 1.3). В настоящее время 55—60% проданных мембран находят применение в качестве разделительного материала

(в первую очередь для получения очищенных жидкостей), однако ожидается преимущественный рост производства мембран, используемых в качестве подложки, производство которых к 1990 г. должно превысить выпуск мембран, применяемых для разделения [40].

По данным Портера [41], ежегодный мировой рынок мембран для фильтрации в 1982 г. распределялся следующим образом (в млн. долл): микрофильтрация — 300, ультрафильтрация — 60 и гиперфильтрация — 240. Эти процессы применяются в производстве питьевой воды (для обессоливания), при тонкой очистке воды и химических продуктов, очистке и концентрировании сточных вод. Примерно половина приведенной выше суммы, т. е. 300 млн. долларов, приходится на рынок США. Поскольку в эту сумму включены расходы на вспомогательное оборудование (например, аппараты высокого давления и устройства по предварительной очистке), для определения действительной стоимости мембран ее нужно уменьшить в 2 или 3 раза. Кроме того, в эту сумму включена стоимость всех составных частей мембранного элемента. Таким образом, конечная сумма, полученная от продажи гипер-, ультра- и микрофильтрационных мембран в США в 1982 г., составляет 100—150 млн. долларов, что хорошо согласуется со значением 95 млн. долларов (33+15+47), приведенным в табл. 1.3 для 1983 г.

В настоящее время самое большое распространение после микро-, гипер- и ультрафильтрации получил процесс гемодиализа, где широко используются мембраны. В перспективе можно ожидать, что при замене асбестовых диафрагменных ячеек при производстве каустика и хлора на эффективные ионные фторполимерные мембраны электрохимические мембранные процессы снова найдут применение в промышленности.

Примечание редактора перевода

Не претендуя на полноту приводимого ниже списка литературы, хочу обратить внимание читателей на книги, посвященные вопросам мембранной технологии, изданные в нашей стране.

1. *Рейтлингер С. А.* Проницаемость полимерных мембран. М.: Химия, 1974. 269 с.
2. Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976. 370 с.
3. *Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 351 с.
4. *Николаев Н. И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
5. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения: Пер. с англ./Под ред. Ю. И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. 464 с.
6. *Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е.* Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 231 с.
7. *Начинкин О. И.* Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985. 216 с.
8. *Кагава Ясуо.* Биомембраны: Пер. с японск./Под ред. В. Е. Кагана. М.: Высшая школа, 1985. 303 с.
9. *Дытнерский Ю. И.* Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. 272 с.
12. *Чалых А. Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
13. *Брок Т.* Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. 456 с.
14. *Тимашев С. Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.

Библиографический список

1. W. Pusch, personal communication.
2. P. Brian, in *Desalination by Reverse Osmosis*, U. Merten, Ed., MIT Press, Cambridge, MA, 1966.
3. R. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1771 (1973).
4. M. Panar, H. Hoehn, and R. Hebert, *Macromolecules*, **6**, 777 (1973).
5. R. Kesting, in *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Vol. 5, Pt. 5, N. Bikales and L. Segal, Eds., Chap. XIX F. 1, Wiley-Interscience, New York, 1971.
6. K. Ward, Jr., in *Modified Cellulosics*, R. Rowell and R. Young, Eds., Academic, New York, 1978.
7. J. Wellons, J. Williams, and V. Stannett, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **5**, 1341 (1967).
8. C. Schönbein, British Patent 11,402 (1846).
9. A. Fick, *Ann. Phys. Chemie*, **94**, 59 (1855).
10. M. Lhermite, *Ann. Chim. Phys.*, **43**(3), 420 (1855).
11. W. Schumacher, *Ann. Phys. Chemie*, **110**, 337 (1860).
12. J. Baranetzky, *Pogg. Ann.*, **147**, 195 (1872).
13. H. Bechhold, *Biochem. Z.*, **6**, 379 (1907).
14. H. Karplus, cited by F. Erbe, *Zolloid Z.*, **63**, 277 (1933).
15. H. Staudinger, *Chem. Ber.*, **53**, 1073 (1920).
16. K. Meyer and H. Mark, *Chem. Ber.*, **61**, 593 (1928).
17. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, and J. G. Zilliox (in French), *J. Chem. Phys.*, **63**, 1507 (1966).
18. F. McMillan, *The Chain Straighteners*, The McMillan Press Ltd., London, 1979.
19. E. Manegold, *Kolloid Z.*, **80**, 253 (1937).
20. M. von Ardenne, *Elektronenübermikroskopie*, Springer Verlag, Berlin, 1940, p. 350.
21. K. Maier and H. Beutelspacher, *Naturwissenschaften*, **40**, 605 (1953).
22. J.-G. Helmcke, *Kolloid Z.*, **135**, 29, 101, 106 (1954).
23. H. Bechhold, *Z. Phys. Chem.*, **60**, 257 (1907).
24. S. Bigelow and A. Gemberling, *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 1576 (1907).
25. C. Malfitano, *Z. Phys. Chem.*, **48**, 243 (1910).
26. A. Schoep, *Kolloid Z.*, **8**, 80 (1911).
27. R. Zsigismondy, E. Wilke-Doerenfurt, and A. von Galecky, *Chem. Ber.*, **45**, 570 (1912).
28. W. Elford, *Proc. Roy. Soc. London, Ser., B* **106**, 216 (1930).
29. W. Brown, *Biochem. J.*, 9, 591 (1915); **11**, 40 (1917).
30. F. Bartell and M. van Loo, *J. Phys. Chem.*, **28**, 161 (1924).
31. W. Elford, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1094 (1935).
32. P. Grabar, S. Levenson, and S. Schneierson., *Ann. Inst. Pasteur*, **64**, 275 (1940).
33. K. Maier and E. Scheuermann, *Kolloid Z.*, **171**, 122 (1960).
34. P. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.
35. T. Teorell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **33**, 282 (1935).
36. K. Meyer and J. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649, 665, 987 (1936).
37. W. Juda and W. McRae, U.S. Patent 2,636,851 (1953).
38. S. Loeb and S. Sourirajan, UCLA Report 60-60 (1960).
39. T. Orofino, in *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, NRCC Publ. No. 15627, Ottawa, Canada 1977.
40. Business Communications, Stamford, CT cited in *Chem. Week*, September 28, 1983, p. 22.
41. M. Porter, personal communication.

ГЛАВА 2

МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Рассмотрение мембран является по существу рассмотрением процессов разделения. Действительно, около 60% синтетических мембран в настоящее время используется в качестве полупроницаемых барьерных слоев, обусловливающих быстрое проникновение растворов или суспензий. Абсолютная скорость, с которой пермеат пересекает мембрану, называется *проницаемостью*, а отношение скоростей проникания через мембрану двух различных веществ — *селективностью*. Проницаемость и селективность имеют первостепенное, но не единственное значение, определяющее возможность осуществления любого мембранного разделения. В этой главе будут рассмотрены все основные разделительные процессы, что позволит раскрыть основную тему этой книги — взаимосвязь структуры и свойства.

Можно назвать всего шесть или семь процессов, для которых экономически оправдано применение мембранного разделения; эти процессы управляются только тремя силами: градиентом концентрации, электрическим потенциалом и градиентом давления (табл. 2.1).

Во всех случаях используются пространственные характеристики как мембраны, так и растворенного вещества, что, в свою очередь, вытекает из предположения, что в каждом из таких процессов разделения важную роль играет просеивание материала. Однако по мере того как размеры растворенного вещества и пор мембраны уменьшаются, приобретают значение другие факторы — диффузия и растворение.

2.1. ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГРАДИЕНТА КОНЦЕНТРАЦИИ

Диффузия заключается в миграции вещества за счет концентрационного градиента. Это легко объясняется для случая газовой диффузии, в которой концентрация может быть заменена давлением. Одновременная подача двух газов на противоположные стороны проницаемой поверхности раздела вызовет переход газов через эту поверхность даже в том случае, когда начальные значения их давления были равны. Это происходит потому, что парциальное давление газа в смеси не зависит от давления любых других примесных газов. Так же диффузия протекает и в конденсированных системах.

По первому закону диффузии Фика [1] поток J пропорционален градиенту концентрации:

$$J = -D\partial c/\partial x,$$

где D — коэффициент пропорциональности (диффузии).

Таблица 2.1. Характеристики основных процессов мембранного разделения

Процесс	Цель проведения (конечный продукт)	Движущая сила	Факторы, определяющие разделение	Механизм разделения	Преимущественно транспортируемые компоненты
Проникание газа, паров и органических жидкостей	Продукт, обогащенный (или обедненный) различными компонентами	Градиент концентрации (давление+ +температура)	Стерический (растворимость)	Диффузия (растворение)	Все компоненты
Диализ	Растворы макромолекул, свободные от веществ с маленьким размером молекул	Градиент концентрации	То же	Диффузия (просеивание раствора)	Растворенные вещества с молекулами малого размера
Электродиализ	Растворитель, свободный от ионов растворенных веществ. Ионное замещение. Реакции обмена	Электрический ток	Ионная подвижность (включая стерический и валентный факторы)	Обратный транспорт через макроионные мембраны	Ионы малого размера
	Концентрированный раствор ионов растворенного вещества		Ионообменная емкость мембраны		
	Разделение продуктов электролиза				
Микрофильтрация	Стерильные, свободные от частиц растворы	Давление	Стерический	Просеивание	Раствор
Ультрафильтрация	Растворы макромолекул, свободные от веществ с молекулами малых размеров. Растворы индивидуальных макромолекул	»	»	»	Раствор вещества с молекулами малого размера. Раствор макромолекул небольшого размера
Гиперфильтрация	Растворитель, свободный от всех растворенных веществ. Концентрированный раствор	Эффективное давление	Стерический (растворимость)	Предпочтительная сорбция (капиллярный поток)	Растворитель

Существует формальное соотношение между уравнением Вант-Гоффа [2] для осмотического давления $\pi V = nRT$ и законом идеального газа $PV = nRT$. Во втором уравнении давление является результатом столкновения молекул газа со стенками сосуда, тогда как в первом давление создается благодаря большей частоте взаимодействия молекул растворителя с мембраной со стороны меньшей концентрации раствора. На стороне с большей концентрацией раствора на молекулы растворителя приходится меньшая часть взаимодействий (остальное приходится на долю растворенного вещества). Конечным результатом этих взаимодействий является более высокое давление растворителя на стороне мембраны с меньшей концентрацией раствора, нагнетающее поток растворителя в сторону более концентрированного раствора.

Растворение заключается в смешивании двух компонентов на молекулярном уровне. Это явление обусловлено как стерическим, так и полярным факторами (гл. 5). Применительно к проницаемости мембран растворение обусловлено тем, какую роль в транспорте пермеата играет физико-химическое взаимодействие между пермеатом и мембраной.

2.1.1. РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ, ПАРОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Как и во всех процессах мембранного разделения, газовая и паровая проницаемость представляют собой функции свойств мембраны, природы проникающего вещества и взаимодействия между мембраной и проникающим веществом. Следовательно, коэффициент проницаемости P может быть представлен как произведение трех разделительных факторов — A, B, C:

$$P = ABC,$$

где A — функция физической и химической структуры мембраны; B — функция свойств газа (размера, формы и полярности); C — функция взаимодействия газ — мембрана.

Поскольку параметры A и B определяют диффузионные характеристики данного газа, проникающего через данную мембрану, они могут быть объединены в единый коэффициент D. Обычно функцию C отождествляют с коэффициентом растворимости S:

$$P = DS.$$

Скорость потока J_1, при которой газ 1 проникает через мембрану, может быть выражена в виде:

$$J_1 = P_1 A \Delta p_1 / l,$$

где J_1 — стационарный поток газа ($см^3$) при стандартных температуре и давлении (STP) за 1 с; P_1 — коэффициент проницаемости; A — площадь мембраны, $см^2$; Δp_1 — перепад парциального давления газа на мембране, Па; l — толщина мембраны, см.

Рис. 2.1. Метод времени запаздывания [12]

Следовательно, P_1 имеет размерность $см^3$ (STP)·см/($см^2$·с·Па) и $P_1 = J_1$ для мембраны толщиной в 1 см и площадью поверхности 1 $см^2$ при перепаде парциального давления, равном 1 Па.

Коэффициент проницаемости для данной системы полимер — пермеат получают приращением потока газа или пара при перепаде давлений на мембране Δp_1. Для определения газового потока используют концентрационные [3—6], объемные [7—9] и вакуумные [10—11] методы. Разделение коэффициента проницаемости на диффузионный коэффициент и коэффициент растворимости выполняется с использованием методов Дайнеса [11] и Баррера [12] для определения времени запаздывания.

По точке пересечения прямой на графике, построенном в координатах давление — время (рис. 2.1), с осью x можно определить время запаздывания. Эта величина связана с диффузионной константой D соотношением: $D = l/d\theta$ (где θ — время; l — толщина). Значение P может быть определено по наклону стационарной части кривой, а значение S может быть рассчитано из соотношения P/D, поскольку $P = DS$:

$$P = Jd\theta/(A\Delta p_1).$$

Селективность, или коэффициент разделения, α_2^1 при данной температуре газа 1 относительно газа 2 равен отношению их коэффициентов проницаемости при равных Δp. Селективность конденсирующихся газов часто выражается как фактор обогащения σ.

Поскольку проницаемость через полимерные мембраны может включать в себя разделение и движение сегментов макромолекулярных цепей, то любой фактор, который ограничивает межцепные перемещения, будет способствовать уменьшению и проницаемости. Вследствие этого, поскольку присутствие полярных групп в полимере приводит к сильным когезионным взаимодействиям между полимерными цепями, проницаемость неконденсирующихся газов через полярные мембраны при прочих равных условиях будет ниже, чем через неполярные мембраны. Важными факторами являются также степень и тип кристалличности. Значительные когезионные силы, низкая подвижность цепей и высокая степень молекулярной симметрии благоприятствуют образованию кристаллитов. Эти факторы могут действовать одновременно (например, в случае триацетата

целлюлозы); иногда достаточно воздействия и одного фактора: например, молекулярной симметрии в случае полиэтилена.

Кристаллический (или даже паракристаллический домен) является областью высокого молекулярного порядка и плотной упаковки. Поскольку проникающие молекулы не растворяются в полимерных кристаллитах и плохо растворимы в паракристаллических доменах, они стремятся проникнуть через разупорядоченные области. Участками проницаемости могут быть как сам аморфный материал, так и другие промежутки между кристаллитами. Кристаллиты и другие упорядоченные области обусловливают уменьшение проницаемости за счет уменьшения объемной доли мембраны, способной растворять проникающее вещество, а также вследствие того, что молекулы вещества вынуждены диффундировать через извилистые промежутки между кристаллитами и вокруг них. Для неконденсирующихся газов* количество сорбированного пермеата прямо пропорционально доле мембраны, находящейся в аморфной фазе [13—15]:

$$S = S_a X_a,$$

где S_a и X_a — соответственно коэффициент растворимости и объемная доля аморфного полимера.

Влияние кристалличности на коэффициент диффузии сложнее, чем на коэффициент растворимости [16—18]:

$$D = D_a/\tau,$$

где D_a — диффузионная константа для аморфной части полимера; τ — фактор извилистости, объясняющий неизбежность обхода кристаллитов.

Уменьшение диффузности является функцией не только объемной концентрации кристаллитов, но также их размеров и формы. В высококристаллических полимерах, таких как полиэтилен (кристалличность $\approx 70\%$) с ламелярными кристаллитами, диффузность газа в кристаллической фазе полимера на порядок величины ниже, чем в аморфной фазе. Если учесть тот факт, что только около $^1/_3$ кристаллического полимера способно растворять пермеат, то его предельная проницаемость составляет только $\approx ^1/_{30}$ от аморфной части полимера. Более того, присутствие кристаллитов накладывает определенные ограничения на движение и перемещение находящегося между ними аморфного материала. В то время как проницаемость водорода через кристаллический полиэтилен составляет примерно $^1/_{30}$ от его проницаемости через аморфный полиэтилен, для метана такое соотношение составляет менее чем $^1/_{100}$.

С целью предсказания влияния кристалличности на растворимость и проницаемость неконденсирующихся газов был проведен ряд исследований.

* В оригинале употребляются термины «неконденсирующиеся газы» и «постоянные газы». В первом случае автор имеет в виду, главным образом, вещества в парообразном состоянии, давление которых существенно меньше давления их насыщенных паров, а во втором — газы с низким значением критической температуры (*Прим. ред. перевода*).

Рассматривая влияние сдерживающего эффекта кристаллитов на движение полимерных цепей в аморфной фазе, можно записать коэффициент диффузии для полукристаллического полимера в виде:

$$D = D_a/\beta,$$

где β — фактор скованности цепи.

Следовательно, $1/\beta$ характеризует частичное уменьшение диффузности вследствие уменьшения свободы движения цепи в аморфной фазе, и константа проницаемости P для полукристаллической мембраны может быть найдена из выражения:

$$P = S_a X_a D_a/(\tau\beta).$$

Поскольку размер и форма кристаллитов зависят от условий кристаллизации, последние могут существенно влиять как на проницаемость, так и на селективность. При отливке мембран из растворов полимера в термодинамически хороших растворителях получаются мембраны с более низкой кристалличностью и, следовательно, более высокой проницаемостью, чем при отливке из плохого растворителя.

Условия термообработки имеют существенное значение как для мембран, отлитых из раствора, так и для мембран, полученных экструзией расплава. Мембрана из линейного полиэтилена, полученная медленным охлаждением расплава, имеет более низкую газовую проницаемость, чем тот же полимер, полученный охлаждением расплава и впоследствии отожженный при высокой температуре таким образом, что обе мембраны имеют одинаковую степень кристалличности [22]. Эти различия обусловлены присутствием более совершенных тонких ламелярных кристаллитов в первой мембране и несовершенных толстых ламелей в последней. Высокотемпературный отжиг вызывает кристаллизацию полимера с меньшим напряжением, тем самым уменьшая хрупкие межкристаллические связи в вытянутой цепной конфигурации. В результате мембрана, отожженная при высокой температуре, будет впоследствии разбухать в более значительной степени и, следовательно, будет более проницаемой, чем такая же мембрана, но отожженная при низкой температуре [22, 23].

В том случае, когда происходит взаимодействие мембрана — пермеат, влияние кристаллической морфологии на проницаемость выражено даже более резко, чем в случае неконденсирующихся газов, поскольку кристаллиты фактически ведут себя как поперечные сшивки, ограничивающие набухание аморфных областей. С увеличением степени набухания диффузность значительно возрастает. Селективность проницаемости в кристаллической мембране выше, чем в аморфной, из-за более ограниченного набухания. Отмечена более высокая селективность кристаллического полиэтилена по сравнению с аморфным к *о*-, *м*- и *п*-изомерам ксилола (рис. 2.2).

Отжиг мембраны, насыщенной пермеатом, может приводить к увеличению проницаемости на порядок при незначительном уменьшении селективности. Этот способ отжига в присутствии растворителя дает возможность получать мембраны, обладающие как селективными свойствами кристаллических образцов, так и проницаемостью аморфных образцов.

Термическая обработка — не единственное средство контроля характеристик проницаемости мембраны. Исследования показали, что одноосная вытяжка при температуре ниже точки плавления может приводить к значительному уменьшению набухания с незначительным увеличением кристалличности [24, 25]. Несмотря на то что проницаемость уменьшается по крайней мере на два порядка, селективность значительно возрастает. Для выяснения влияния кристалличности следует изучить поведение стеклообразных и высокоэластичных мембран, т. е. уточнить влияние температуры стеклования T_c на их проницаемость и селективность. Ниже T_c мембрана находится в стеклообразном состоянии и может содержать неподвижные пустоты, которые способны улавливать проникающие молекулы, тем самым внося определенный вклад в диффузионный процесс. Ниже этой температуры некоторые цепи имеют такое ограниченное движение, что становится возможной активированная диффузия. С другой стороны, выше T_c подвижность цепей и диффузность возрастают (рис. 2.3). Пластификация способствует увеличению проницаемости, поскольку при уменьшении когезионных сил между цепями происходит уменьшение T_c и увеличение диффузности [26]. При сополимеризации происходит внутренняя пластификация, которая также обусловливает повышение проницаемости.

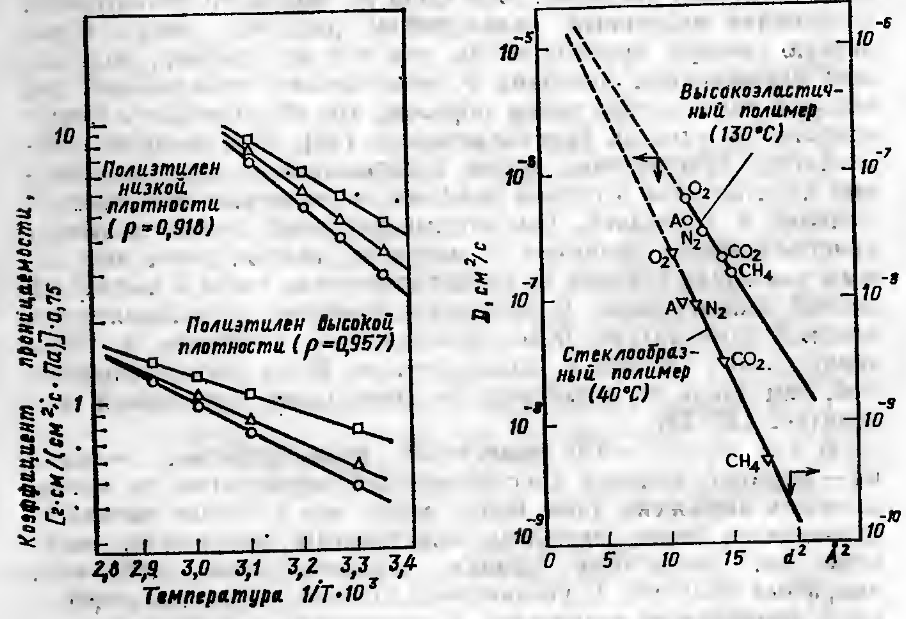


Рис. 2.2. Зависимость коэффициента проницаемости жидких изомеров ксилена (○ — орто, △ — мета, □ — пара) через полиэтилен высокой (ρ=0,957) и низкой (ρ=0,918) плотности от температуры [22]

Рис. 2.3. Корреляция коэффициентов диффузии газов в полиэтилентерефталате выше и ниже T_c [20]

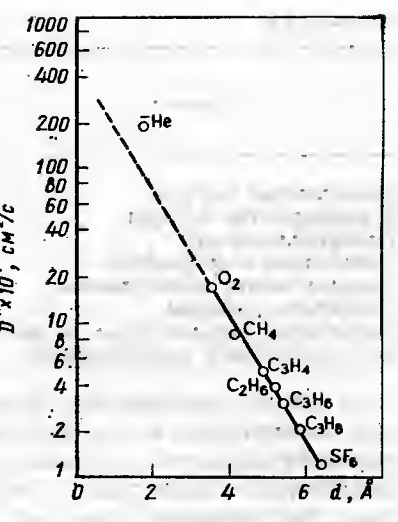


Рис. 2.4. Корреляция коэффициентов диффузии газов в аморфный полиэтилен при 25 °С [21]

В случае неконденсирующихся газов мембранная структура не нарушается при проникновении вещества. Растворимость проникающего газа в аморфной фазе мембраны зависит от критической температуры газа (поскольку это значение определяет когезию молекул газов) и от материала мембраны. В общем случае чем выше параметр растворимости Гильдебрандта δ, тем ниже растворимость проникающих газов. Однако при высоких давлениях воздействие таких газов, как CO_2 и NH_3, приводит к сольватации полярных полимерных групп.

Низкая степень взаимодействий мембрана — растворенное вещество и растворенное вещество — растворенное вещество, характерная для проникающих газов, способствует разделению преимущественно на основе размеров молекул пермеата (рис. 2.4). Но это не означает, что растворимость в некоторых случаях не играет значительной роли. Такие газы, как H_2S и CO_2, с высокими коэффициентами растворимости и относительно большими размерами имеют тенденцию проникать быстрее, чем CH_4, CO, N_2 и C_2H_6, чьи размеры малы, но и коэффициенты растворимости низки.

Коэффициенты проницаемости водорода P_{H_2} и коэффициенты разделения пары α_{H_2/N_2} для отдельных классов плотных изотропных полимерных пленок приводятся в табл. 2.2.

Поскольку коэффициенты проницаемости даже для наиболее хорошо проникающих газов, таких как H_2 и He, низки, в разделении газов долгое время превалировали процессы, отличные от мембранных. Однако в последнее время возможности использования мембранных процессов заметно возросли из-за применения высокого давления исходного газа, уменьшения эффективной толщины мембраны и увеличения площади мембраны.

Таблица 2.2.

Полимер	$P_{H_2}\cdot 10^{17}$, м³/(см²·с·Па)	α_{H_2/N_2}
Силоксановые каучуки	750—3800	1,5—3,0
Углеводородные каучуки	350—2300	2,0—4,0
Полифениленоксиды	350—750	10—20
Замещенные полисульфоны	150—400	15—25
Поликарбонаты, полисульфоны	3,5—150	25—75
Полиэфиры, найлоны	3,5—23	50—150
Сополимеры акрилонитрила (с высоким содержанием акрилонитрила)	0,75—7,5	100—1000

Хотя по определению проницаемость газа является процессом, протекающим под действием разности концентраций, а не разности давлений, практически же давление используют для увеличения концентрации газа на мембране со стороны питания, что косвенно приводит к увеличению газовой проницаемости.

После того как была показана возможность использования асимметричных мембран с тонким плотным барьерным слоем для обессоливания гиперфильтрацией, были разработаны аналогичные мембраны для использования в газоразделении. В результате применения асимметричной микропористой мембраны с толщиной рабочего слоя 500 Å вместо плотной пленки из того же материала с толщиной слоя 100 мкм достигается 2000-кратное увеличение проницаемости. Однако, поскольку рабочий слой асимметричных мембран неизменно содержит небольшое число дефектов (см. гл. 7), их селективность меньше селективности соответствующих плотных пленок. Эта проблема была решена с помощью закупоривания дефектов проницаемыми эластомерами. Мембраны, полученные этим способом, являются композитами, работающими по модели электросопротивления (РМ-композиты) [27]. Наконец, площадь мембраны может быть увеличена при использовании спиральных и особенно половолоконных элементов с большой плотностью упаковки (см. табл. 1.4).

Для того чтобы уменьшить падение давления, были разработаны волокна с большим внутренним диаметром (~200 мкм). В то время как более ранний поиск был сосредоточен на исследовании самых разнообразных толстых эластомерных и полукристаллических плотных пленок, современные исследования сконцентрированы на изучении асимметричных мембран с высокой T_c в стеклообразном состоянии. В качестве примера можно привести полисульфоны [28] и ароматические полиимиды [29]. В связи с тем, что проникновение газа происходит через крошечные поры, созданные перекошенными внутрицепными смещениями в плотном стеклообразном состоянии, постоянно разрабатываются новые технологии, пригодные для увеличения

смещения с целью повышения проницаемости [30] (см. гл. 4).

Среди областей практического использования мембранной сепарации можно назвать следующие: извлечение водорода из технологических газов производства аммиака, метанола и гидроочистки нефти; регулирование отношения H_2/CO при синтезе метанола; получение высокочистого водорода; отделение H_2S и CO_2 от метана и регенерация диоксида углерода при вторичной добыче нефти. В настоящее время интерес к мембранам для газоразделения тесно связан с нефтехимической промышленностью.

Селективность проницаемости конденсирующихся газов* и паров — более сложный процесс вследствие увеличения силы взаимодействий систем мембрана — растворенное вещество и растворенное вещество — растворенное вещество. Сорбция мембранами газов, у которых наблюдается тенденция сильно взаимодействовать с мембраной и насыщать ее, энергетически выгодна. Таким образом, коэффициент растворимости приобретает значительно бо́льшую важность, чем для неконденсирующихся газов. В зависимости от того, насколько близки значения параметров растворимости пермеата и полимерной мембраны, возможно различное протекание процессов:

1) аморфная мембрана будет набухать (или растворяться, если концентрация пермеата достаточно высока);

2) ковалентно поперечно-сшитый полимер будет набухать в различной степени;

3) полукристаллический полимер (в котором кристаллиты функционируют как фактические поперечные сшивки) также будет набухать в различной степени.

Зависимость сорбируемости газа от его парциального давления в этом случае становится более сложной, поскольку на перемещение макромолекул в мембране будет влиять концентрация пермеата. Смеси пермеатов, способных вызывать набухание, имеют еще более сложный состав, так как взаимодействия систем растворенное вещество А — растворенное вещество В — мембрана могут влиять на взаимодействие системы растворенное вещество А — мембрана. В том случае, когда мембрана растворяется в пермеате, диффузность быстро возрастает при увеличении количества сорбированного пермеата. Поэтому проницаемость вызывающего набухание пермеата через такую мембрану будет иметь сильную концентрационную зависимость. Предельные проницаемости вызывающего набухание пермеата через мембраны на несколько порядков выше, чем для неконденсирующихся газов. Селективность проницаемости набухаемых мембран уменьшается с увеличением степени набухания, поскольку возрастающие внутрицепные смещения при-

* *Прим. редактора перевода.* Имеются в виду газы со сравнительно высоким значением критической температуры.

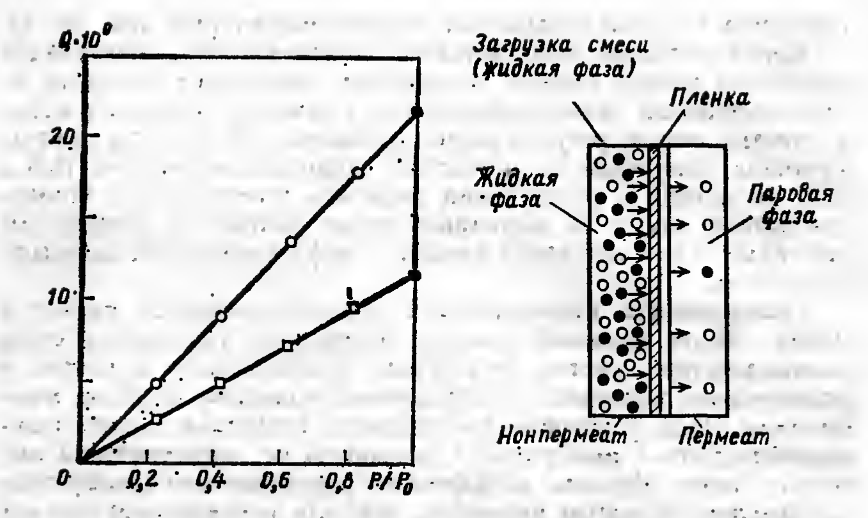


Рис. 2.5. Зависимость переноса паров воды от приведенного давления паров через различные среды:
○ — полиэтилен (ρ=0,922); □ — полипропилен (ρ=0,907); ● — жидкая вода [31]

Рис. 2.6. Схематичное изображение проникания жидкости через мембрану, разделяющую ячейку на две части. Молекулы с более высокой проникающей способностью показаны незакрашенными кружками [32]

водят к уменьшению возможности разделения, определяемого стерическим фактором.

Пары воды могут проникать через гидрофильные полимерные мембраны как пермеат, вызывающий набухание, а через гидрофобные мембраны — как пермеат, образующий кластеры. В первом случае это ведет к возрастанию проницаемости с увеличением концентрации; во втором — к постоянным значениям проницаемости, которые не зависят от давления (рис. 2.5).

Особый случай обычной газовой проницаемости за счет диффузии представляет собой процесс, известный как испарение через мембрану (жидкостная проницаемость), в котором мембрана отделяет исходный раствор в жидком состоянии от потока пермеата в газообразном состоянии. На стороне мембраны, контактирующей с паром, поддерживается низкое давление, что препятствует проникновению жидкости. Несмотря на то что отмечается сильная зависимость скорости диффузии от концентрации растворителя в полимерной пленке, по-видимому, не будет наблюдаться существенного различия между значениями, найденными для случая испарения через мембрану, и значениями для диффузии паров. Станнетт и Ясуда [31] использовали мембраны, находящиеся в равновесии с пермеатом, и не отметили различий в проницаемостях жидкости и пара для растворов бензола и циклогексана через полиэтилен, а также ацетона и ацетонитрила — через резину. Таким образом, даже в том случае, когда скорости проницаемостей паров и жидкости различаются, диффузия не может являться фактором, лимитирующим скорость.

Особенности механизма разделения в процессе испарения через мембрану были предметом диспута с авторами работ [31—34], по мнению которых принципы газового проникания неадекватно объясняют наблюдающиеся высокие скорости испарения через мембрану. По утверждению других авторов [35], трудности измерения давлений и температур насыщенных паров, удаления паров из ячейки и поддержания равновесных условий объясняют аномальные результаты. Тем не менее, по общему мнению, способ разделения органических жидкостей, включая азеотропные, путем испарения через мембрану имеет большие перспективы.

Схемы процесса и лабораторного оборудования представлены на рис. 2.6 и 2.7. В обобщенном примере, показанном на рис. 2.6, загрузочная смесь, находящаяся под давлением, достаточным для поддержания ее в жидком состоянии, содержит два различных типа молекул в соотношении 1 : 1. В пермеате содержится 80% компонента, по которому происходит обогащение. Установка может работать как по непрерывному, так и по периодическому способу. Тип мембраны будет изменяться в зависимости от природы жидких компонентов. Селективность для данной смеси может быть изменена на селективность другого знака путем использования полимерной мембраны иной химической природы (табл. 2.3). Смеси бензола (Б) с метанолом (М) могут быть разделены селективно за счет проникания любого компонента смеси. Условия разделения: температура загрузочной смеси — 60 °С, давление — 0,1 МПа; толщина плен-

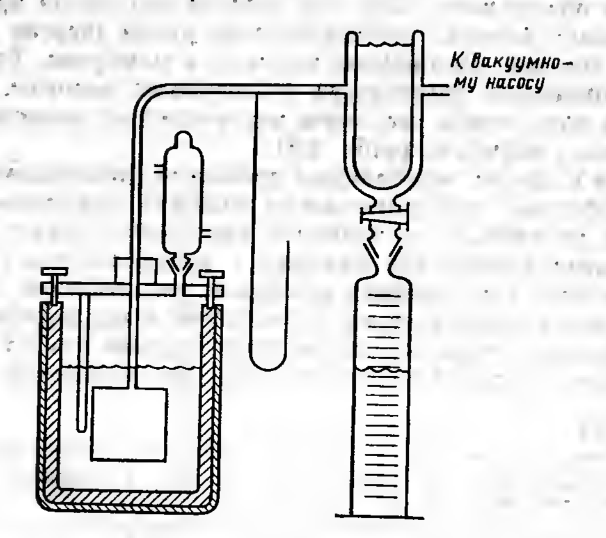


Рис. 2.7. Лабораторная установка для измерения проницаемости жидкостей [32]

Таблица 2.3. Скорости проникания компонентов смеси бензола с метанолом при различных составах загрузочной смеси и пермеата [32]

Пленка	Состав, % (об.)		Скорость проникания, $[м^3/(м^2 \cdot сут)] \cdot 10^3$
	загрузочная смесь	пермеат	
А	32М 68Б	69,5М 30,5Б	102,7
Б	32Б 68Б	10М 90Б	101,7

ки — 25,4 мкм; давление в зоне пермеата — 5,33 кПа. В приведенном выше примере полярная мембрана вырабатывает пермеат, обогащенный метанолом, а неполярная мембрана — пермеат, обогащенный бензолом. Проницаемость и селективность зависят также от степени и типа кристалличности, пластификации и от того, выше или ниже T_c температура проведения процесса. До тех пор, пока исходная смесь находится в жидком состоянии, ее давление не влияет ни на скорость, ни на селективность проникновения другой жидкости (табл. 2.4). Состав загрузочной смеси: н-гептан — изооктан (50 : 50); рабочая температура — 100 °С; толщина пленки — 25,4 мкм. Перепад давления на мембране также не влияет на скорость проникания до тех пор, пока продукт поддерживается в паровой фазе (табл. 2.5). Это обусловлено большой разностью концентраций со стороны питания и со стороны продукта, которая настолько велика, что изменение давления пермеата незначительно влияет на скорость проникания.

Было обнаружено [36], что энергия активации проницаемости больших молекул приблизительно равна энергии активации вязкого течения полимерных молекул в мембране. Таким образом, повышенная температура обеспечивает энергию, необходимую для того, чтобы увеличить внутрицепные смещения и ускорить проход пермеата (табл. 2.6).

Как и в других мембранных процессах, проницаемость изменяется обратно пропорционально толщине мембраны, а селективность не зависит от толщины мембраны. Однако последнее справедливо только для мембран с ненарушенной структурой. По мере того как толщина мембраны уменьшается, становится трудно достичь структурной целостности и поддерживать ее.

Структура проникающих молекул сильно влияет на селективность мембранной проницаемости. При включении Ag внутрь мембраны [37] значительно повышаются растворимость и, следовательно, проницаемость олефинов благодаря образованию комплексов олефин — Ag. Неразветвленность и ненасыщенность способствуют увеличению проницаемости углеводородов, содержащих данное число углеродных атомов. Скорость проникания *н*-гексана в 100 раз больше, чем 2,2-диметилбутана, и составляет 1/3 скорости проникания гексена-1.

Ниже приведены данные зависимости проницаемости жидких углеводородов через полимерную пленку от их строения и

Таблица 2.4

Давление загрузочной смеси (избыточное), МПа	Состав пермеата, % (об.) н-гептана	Скорость проникания, $[м^3/(м^2 \cdot сут)] \cdot 10^3$
0,103	75	136,9
0,793	75	136,9

*Таблица 2.5. Скорости проникания н-гептана при различных давлениях со стороны пермеата [32]**

Давление со стороны пермеата, кПа	Перепад давления на пленке ($p_2 - p_1$), кПа	Скорость проникания, $[(м^3/(м^2 \cdot сут)] \cdot 10^3$		Содержание воздуха в пермеате**, % (мол)
		пленка толщиной 25,4 мкм	пленка толщиной 14 мкм	
2,7	98,5	—	230,1	2,4
5,3	96,0	—	227,8	2,4
6,7	93,6	131,0	6	—
13,3	88,0	116,4	224,9	2,5
26,7	74,6	122,2	224,9	2,9
40,0	61,3	118,3	230,1	2,5
53,3	48,0	122,2	221,0	2,3
66,7	34,6	113,4	224,9	2,7

* Состав загрузочной смеси: чистый н-гептан; давление загрузочной смеси — 0,1 МПа; температура — 99 °С.

** Для пленки толщиной 14 мкм.

*Таблица 2.6. Зависимость скорости проникания и селективности мембраны от температуры [32]**

Толщина пленки, мкм	Температура, °С	Состав пермеата (содержание *н*-гептана), % (об.)	Скорость проникания $[м^3/(м^2 \cdot сут)] 10^3$
20,3	70	79	76,3
	80	78	102,7
	90	76	140,8
	100	75	200,5
25,4	70	77	56,7
	80	77	78,2
	90	75	109,5
	100	75	152,5
35,6	70	76	32,3
	80	77	48,9
	90	75	67,5
	100	75	90,9
48,3	70	76	21,5
	80	76	32,3
	90	77	46,0
	100	75	64,5

* Состав загрузочной смеси: *н*-гептан — изооктан (50 : 50); давление загрузочной смеси — 101 кПа; давление в зоне пермеата — 4,65 кПа.

насыщенности [32]:

Углеводород	Скорость проникания*, [м³/(м²·сут)]·10³	Углеводород	Скорость проникания*, [м³/(м²·сут)]·10³
н-Гексан	11,50	3-Метилпентан	2,76
н-Гептан	4,73	2,2-Диметилбутан	0,12
н-Октан	3,50	Гексен-1	34,50
н-Нонан	0,74	Пентен-2	12,77
2-Метилпентан	3,50		

* Значения скорости проникания рассчитаны для пленки толщиной 10 мкм. Давление загрузочной смеси — 101 кПа; температура 52 °С; давление в зоне пермеата — 47,9 кПа; толщина пленки 46 мкм.

Хотя испарение через мембрану исследовалось с целью разделения органических жидкостей, его можно использовать и в других случаях. Со стороны низкого давления может находиться также другая жидкость, поглощающая проникшее вещество [38]. Такая жидкость не должна проходить через мембрану и должна обладать низкими вязкостью, теплоемкостью и давлением паров. Кроме того, для уменьшения энергии, требуемой для отделения пермеата от этой жидкости, необходимо минимальное различие между температурой отделения пермеата и температурой разделительного процесса.

Примечание редактора перевода

Простой эмпирический метод, устанавливающий взаимосвязь проницаемости и селективности со строением полимера, был предложен сотрудником компании «Монсанто» М. Салеймом [1, 2].

Суть метода заключается в том, что каждая группа полимера вносит свой вклад в газопроницаемость, причем вклад этот будет зависеть от степени кристалличности полимера. Вклады всех групп элементарного звена полимера дают в сумме пермахор полимера, т. е.:

$$\pi = \sum_{i=1}^{i=n} \pi_i/n,$$

где π — пермахор полимера; π_i — пермахор основных и боковых групп.

Степень кристалличности полимера учитывается следующим образом:

$$\pi = \pi_a - 18 \ln a,$$

где π_a — пермахор для аморфного полимера; a — доля аморфной фазы в полимере.

Если построить кривую зависимости проницаемости газов (например, N_2, O_2, CO_2) через полимеры от их пермахора, то в полулогарифмических координатах это будет прямая, т. е.:

$$P = A \exp(-s\pi),$$

где A и s — константы для данного газа при данной температуре; π — пермахор полимера.

Ориентация приводит к уменьшению P (но только для кристаллических полимеров), что учитывается следующим образом:

$$P = (A\tau_0) \exp(-s\pi),$$

где τ_0 — извилистость, вызванная ориентацией кристаллитов.

Значение τ_0 может быть приближенно вычислено по уравнению:

$$\tau_0 = 1,13/\sqrt{a},$$

где a — объемная доля аморфной фазы в полимере.

Коэффициент разделения для двух газов составит:

$$P_1/P_2 = \exp[\ln(A_1/A_2) - \pi(s_1 - s_2)].$$

Проницаемости кислорода, рассчитанные этим методом, для полимеров с коэффициентами разделения 10 и 20, равны соответственно $1 \cdot 10^{-15}$ и $1,8 \cdot 10^{-19}$ (см³·см)/(см²·с·кПа).

1. *M. Salame*//Polymer Preprints. 1964. N 8.
2. *M. Salame*//Polymer Eng. & Sci. 1986. V. 26. N 22. P. 1543—1546.

2.1.2. ДИАЛИЗ

Диализ — это диффузионно-контролируемый, протекающий при воздействии градиента концентраций процесс, при котором растворенное вещество из более концентрированного (питающего) раствора проникает через мембрану в менее концентрированный раствор (диализат). Диализ можно отнести к ультрафильтрации, поскольку оба процесса используются для выделения низкомолекулярных веществ из растворов полимеров (см. табл. 2.1). Однако если в первом случае чистый поток представляет собой растворенное вещество, то в последнем — это суммарный поток растворенного вещества и растворителя. Вследствие того что диффузия не ограничена специфическими стерическими и сорбционными факторами, воздействие мембраны на процесс может проявляться только в уменьшении площади, через которую проходит диффузия (в месте, где длина пор превышает толщину мембраны), и в уменьшении градиента концентрации.

Для того чтобы растворенное вещество вышло из питающего раствора, прошло через мембрану и вошло в объем диализата, оно должно преодолеть общее сопротивление R_t, которое слагается из сопротивления мембраны R_m, а также сопротивлений R_f и R_d двух пограничных слоев, состоящих из пленок жидкости, примыкающих к поверхности мембраны со стороны питающего раствора и диализата:

$$R_t = R_f + R_m + R_d.$$

Если разрушить оба пограничных слоя турбулентным или ламинарным потоками в тонком канале, то во внимание нужно принимать только сопротивление, создаваемое мембраной. Проницаемость, или поток J_s растворенного вещества через мембрану, обратно пропорционален мембранному сопротивлению или толщине и прямо пропорционален градиенту концентрации ΔC и площади мембраны A. Отсюда

$$J_s = -kA\Delta C/l,$$

где k — константа пропорциональности, или коэффициент пропорциональности для данной пары растворенное вещество — мембрана.

В настоящее время диализ используется главным образом для выделения растворенных веществ низкой молекулярной

массы (карбамид, креатин) из крови пациентов с хронической уремией — гемодиализа. Полагают, что гемодиализ является наиболее обширной отдельной областью применения мембран для процессов разделения. Поскольку движущей силой для диализа является градиент концентрации, этот процесс протекает медленно. Тем не менее он до настоящего времени используется в фармацевтической промышленности для выделения солей, в вискозной промышленности — для выделения каустика из мерсеризационных растворов и в металлургической промышленности — для выделения остатков кислоты из отработанных растворов.

Наиболее часто используемые диализные мембраны — это мелкопористые (с разделением веществ с $M>1000$) изотропные гидрогели целлюлозы, которые получают из растворов хлопковых очесов в медноаммиачном комплексе путем вытяжки в капилляры или плоские листы в водных растворах солей.

Полученные данные об использовании N-метилморфолин-N-оксида (NMMO) как растворителя целлюлозы могут пробудить интерес к дальнейшим исследованиям достаточно хорошо изученных целлюлозных диализных мембран.

2.2. ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Соли, или электролиты, представляют собой соединения, которые диссоциируют в воде на положительно (катионы) и отрицательно заряженные (анионы) ионы. Если постоянный электрический ток пропускать через раствор, то катионы и анионы будут проводить ток и двигаться в противоположных направлениях. Скорость и направление потока ионов будут зависеть от потенциала и плотности тока, а также от сопротивления растворов и мембран и характеристик индивидуальных ионов — заряда и валентности. Электродиализ — исключительно экономически важный электромембранный процесс, который используется для обеднения (или концентрирования) водных растворов, содержащих ионы растворенных веществ низкой молекулярной массы. Описано много разновидностей этого процесса [39]; наиболее распространенный вид электродиализа — перемещение ионов через селективные катионо- и анионообменные мембраны в результате прохождения электрического тока. Электродиализ может использоваться для отделения электролитов от неэлектролитов [40]; для обеднения [41] или концентрирования [42] электролитов; в ионном обмене [43]; реакциях обмена [39]; при фракционировании электролитов [44] и разделении продуктов электролиза [45].

Прежде чем обсудить специфическую природу электродиализа, рассмотрим перенос вещества через ионообменные мембраны. Можно выделить три теоретические концепции, основанные на различных моделях. Хотя защитники различных подходов зачастую утверждают, что другие методы несовершенны по тем или иным причинам, следует считать, что они представляют разные

точки зрения, взаимно не исключающие друг друга. Гельфферих [46] перечислил и классифицировал существующие теоретические представления. В одном случае мембрана рассматривается как двумерная поверхность, разделяющая две жидкие фазы и оказывающая определенное сопротивление транспорту различных проникающих агентов. Движущей силой транспорта вещества через мембрану является разность химических потенциалов между разделяемыми жидкими фазами [47—50]. В другом случае мембрана рассматривается как гомогенная фаза конечной толщины. Движущими силами в этом случае являются локальные градиенты общих химических потенциалов в слое [51—71]. На эти градиенты можно воздействовать конвекцией. В третьем случае мембрана рассматривается как серия потенциально энергетических барьеров, т. е. является по существу негомогенным слоем [72—74]. Негомогенность обусловлена огромной вероятностью занятия частицей растворенного вещества позиции между активационными порогами. Движущие силы обусловлены разностью между вероятностями перехода в противоположных направлениях, нормальных к мембране. Теории второй и третьей групп дают практически идентичные результаты в том случае, когда плотность фиксированных зарядов относительно высока.

Можно отметить множество различных явлений при движении вещества через ионообменные мембраны. Фактом первостепенной важности является то, что проницаемости противоионов, катионов и неэлектролитов различаются, особенно в случае высоких мембранных емкостей и разбавленных растворов. Как уже отмечалось, эти различия обусловлены диффузией, взаимодействием пары мембрана — растворенное вещество и пространственным фактором. Концентрация противоионов в мембране превышает концентрацию коионов. В разбавленных растворах концентрация противоиона мембраны может по существу не зависеть от концентрации раствора и превышать концентрацию коиона на несколько порядков. С другой стороны, концентрация противоионов ниже, а концентрация коионов выше, чем в мембране.

Скорость потока растворенных веществ, может контролироваться диффузией через мембрану или диффузией через пленку жидкости, примыкающую к мембране. Пленочная диффузия является лимитирующей стадией в тех случаях, когда коэффициенты диффузии через мембрану высоки (или когда мембрана очень тонка); плохое перемешивание приводит к получению толстых пленок и в том случае, когда существует небольшое различие между концентрацией агентов в растворе и мембране. Вследствие этого лимитирование процесса пленочной диффузией проявляется наиболее часто в случае противоионов.

Различие в электрическом потенциале между двумя растворами электролитов, разделенных проницаемой или полупроницаемой мембраной, называется *мембранным потенциалом*. Последний зависит от свойств как неподвижных, так и подвижных ионов и обычно не зависит от толщины мембраны или площади поперечного сечения.

Мембранный потенциал является суммой диффузионных потенциалов внутри мембраны, Доннан-потенциала (фазограничного) и диффузионных потенциалов в пленках (в случае, когда процесс частично или полностью лимитирован пленкой).

Идеальный мембранный потенциал E_i может быть рассчитан применительно к гипотетической мембране, проницаемой только для катионов, в ячейке:

$$Ag|AgCl|NaCl(a_1)\|\text{Мембрана}\|NaCl(a_2)|AgCl|Ag,$$

$$E_i = 2RT/[F \ln(a_1/a_2)],$$

где a_1 и a_2 — средние активности для NaCl; F — количество электричества, Ф (число Фарадея).

Измеренные потенциалы, которые ниже, чем идеальные потенциалы, показывают, что идеальный элемент реакции неадекватно описывает реальную ситуацию. Отклонения от идеальности обусловлены переносом воды и (или) коаниона.

Бииониые потенциалы можно рассчитать при рассмотрении ячеек, которые содержат два раствора электролитов АХ и ВХ:

$$AX\|\text{Мембрана}\|BX.$$

Многоионные потенциалы описывают ячейки, в которых оба раствора содержат соответственно различные А, В, С, ... и К, L, М, ...:

$$AX,\ BX,\ \ldots\|\text{Мембрана}\|\ KX,\ LX,\ \ldots$$

Би- и многоионные потенциалы являются сложной совокупностью, определяемой фактически многими взаимодействующими явлениями, например взаимодиффузией и Доннан-потенциалами. Электрический потенциал для катионообменной мембраны имеет тенденцию становиться более положительным в более разбавленном растворе или растворе, содержащем противоионы низких подвижности, валентности или сродства к мембране. Следует отметить, что лимитирование пленочной диффузией может значительно осложнить ситуацию.

Диффузия растворителя (осмос) через ионообменные мембраны может проходить иным способом, чем в случае незаряженных мембран, в которых результирующий поток в отсутствие приложенного давления всегда направлен через мембрану из более разбавленного в сторону более концентрированного раствора. В таких случаях осмотическое перемещение растворителя является однозначно связанной функцией относительной концентрации растворенного вещества на каждой стороне мембраны. Для ионообменных мембран такой нормальный осмос может быть заменен аномальным, при котором перемещение растворителя может происходить в нормальном направлении, причем растворитель будет перемещаться больше в сравнении с перемещением, обусловленным концентрационными различиями (аномальный позитивный осмос) или в противоположном направлении (аномальный негативный осмос) [68, 75, 76]. Позитивный и негативный аномальный осмос являются результатом диффузии растворенного вещества и не могут осуществляться в ее отсутствие. Диффузия растворенного вещества создает электрическое поле и сильные диффузионные потенциалы, когда подвижности противоионов и коионов значительно различаются. В том случае, когда противоион диффундирует быстрее, электрически заряженная жидкость, содержащаяся в порах, движется по направлению к концентрированному раствору, приводя к аномальному позитивному осмосу. В случае же, когда скорость коиона больше, заключенная в порах жидкость перемещается в противоположном направлении, приводя к негативному осмосу, при котором электрическое поле оказывает более сильное воздействие, чем давление.

Осмотические свойства ионообменных мембран имеют большое значение, вследствие того что при низких значениях сопротивления потоку растворителя и ионной подвижности поток электролита может значительно изменяться. Сильный позитивный осмос обусловливает перенос электролита из разбавленного в концентрированный раствор (несоответственный поток соли). В ранних исследованиях [75, 76] протекание аномального осмоса приписывали структурным негомогенностям в мембране. По мнению Шлегля [68], аномальный осмос является скорее правилом, чем исключением, для растворов ионных веществ и заряженных мембран независимо от структуры.

В том случае, когда избыточное гидростатическое давление применяется для выдавливания жидкости, находящейся в порах, через мембрану, важными факторами являются потенциал течения, ток течения и фильтрация электролита. Поскольку жидкость, заключенная в порах, несет электрический заряд, ее перемещение обусловливает возникновение разности между электрическими потенциалами и **потенциалом течения** (рис. 2.8). Последний частично компенсирует влияние давления, тем самым уменьшая поток через мембрану. Это приводит также к уменьшению подвижности противоионов и увеличению коионной подвижности, в результате ионы обоих видов переносятся совместно с растворителем. Если потенциал потока замкнуть накоротко присоединением обратимых электродов к поверхностям мембраны и друг к другу, то электрический ток (**ток течения**) будет определяться переносом заряда, проходящим благодаря избытку потока противоионов.

Высокоселективные мембраны активно не впускают коионы вследствие существования Доннан-потенциала. Поскольку перенос растворителя сдерживается не столь резко, электролит частично удерживается (фильтруется) мембраной. Фильтрующее действие проявляется для электролитов с противоионами низкой валентности и коионов высокой валентности, что и определяет те условия, которыми обычно стремятся понижать поглощение электролита мембраной. Концентрирование электролита в пленке Нернста на поверхности мембраны, находящейся при высоком давлении, и его истощение в пленке на поверхности со стороны низкого давления являются причиной уменьшения фильтрующего действия и потенциала течения во времени.

Рис. 2.8. Возникновение потенциала течения [46]

При электродиализе электрический ток переносит намного больше противоионов, чем коионов, что позволяет использовать этот процесс для выделения электролитов из растворов. Рассмотрим ячейку:

$$\text{Катод}^{-}\ \mathrm{Ag|AgCl|NaCl}\ \left\|\begin{matrix}\text{Катионо-}\\ \text{обменная}\\ \text{мембрана}\end{matrix}\right\|\ \mathrm{NaCl|AgCl|Ag}\ \text{Анод}^{+}.$$

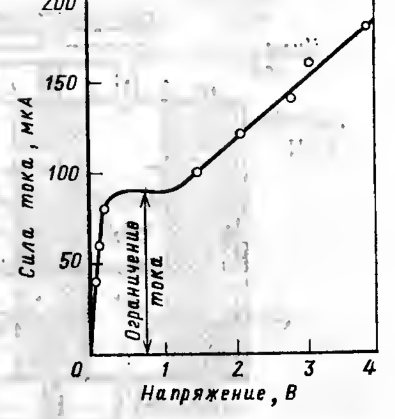
В идеальном случае будет транспортироваться только противоион Na^+. Один фарадей электричества, прошедший через ячейку, произведет $1Cl^-$ на катоде, перенесет $1Na^+$ через мембрану и израсходует $1Cl^-$ на аноде. Выход по току, т. е. изменение в эквивалентном содержании на 1Ф, равняется единице. В действительности, выход по току несколько меньше вследствие транспорта растворителя и неполного ионного удерживания.

Перенос растворителя в результате конвекции жидкости, содержащейся в порах, при наличии электрического тока называется *электроосмосом*. Поскольку числа переноса противоионов уменьшаются с увеличением концентрации раствора, электрическая продуктивность также уменьшается. По этой причине деминерализация путем электродиализа более экономична для случая разбавленных растворов. Однако, если растворы являются сильноразбавленными (200—400 мг/л NaCl), сопротивление раствора будет слишком высоким для энергетически эффективного разделения. Накопление электролита в одном отсеке и истощение в другом противодействуют переносу вследствие увеличения противодействия за счет диффузии. Перенос электрического тока пропорционален плотности тока и не зависит от толщины мембраны. Поскольку скорость противодействующей диффузии обратно пропорциональна толщине мембраны, при использовании таких мембран и высокой плотности тока эффективность процесса должна возрастать. Эти два условия обусловливают более высокое напряжение и более высокие омические потери вследствие выделения теплоты. Кроме того, если плотность тока превышает некоторое критическое значение, выход по току резко снижается.

Критическая плотность тока является величиной, при которой омическое сопротивление и падение напряжения, вызванное им, возрастают до значения, при котором вода диссоциирует (рис. 2.9). Ионы H^+ или OH^- в случае использования соответственно катионо- или анионообменных мембран в дальнейшем конкурируют с противоионами при транспорте через мембрану, несмотря на то что ионы OH^- или H^+ переносятся обратно в раствор. Вследствие этого выход по току уменьшается, поскольку энергия диссоциации воды добавляется к энергии, необходимой для переноса противоионов.

Коррозионные эффекты электролитических продуктов описаны давно. Кидемом и др. в работе [78] рассмотрены нереагирующие электроды, в которых циркулирующие в растворе час-

Рис. 2.9. Экспериментальная вольт-амперная характеристика ионообменной мембраны [77]



тицы углерода предотвращают процессы образования кислоты, щелочи и хлора.

Для деминерализации в широком масштабе обычно применяются многокомпонентные ячейки с большим числом последовательно чередующихся катионо- и анионообменных мембран (рис. 2.10). Электрический ток вызывает истощение электролита в каждой четной ячейке и накапливание его в нечетных ячейках. Потребляемая энергия зависит как от выхода по току, так и от рабочего напряжения. Для того чтобы ток, проходящий через ячейку, вызывал истощение более разбавленного раствора, приложенное напряжение должно быть выше, чем сумма мембранных потенциалов. Это напряжение будет возрастать с увеличением омического сопротивления, следовательно, межмембранное расстояние должно быть минимальным. Сопротивление ячейки возрастает по мере обеднения разбавленных растворов и с увеличением плотности тока. Избыток энергии, требуемой для электролиза в реальных условиях, необратимо расходуется для переноса коиона, компенсации диффузии и при выделении теплоты. Если при электролизе используются только анионообменные или катионообменные мембраны, возможно непрерывное анионное или катионное замещение.

Примером первого процесса является подслащивание цитрусового сока, в котором цитрат-ионы в соке замещаются ионами гидроксила из щелочного раствора. Поскольку все натуральные продукты — крайне сложные системы, которые изменяются в зависимости от климата, местных условий и других факторов, определенная часть фруктов будет давать более кислый сок. Под-

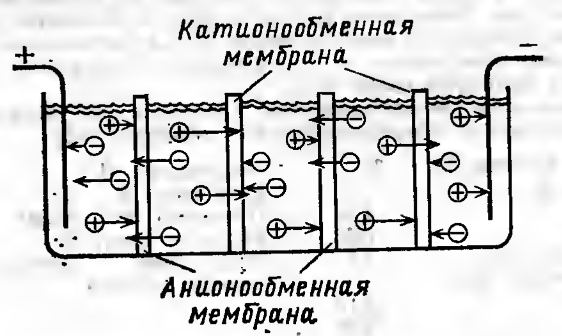


Рис. 2.10. Многокомпонентная ячейка для электродиализной деминерализации

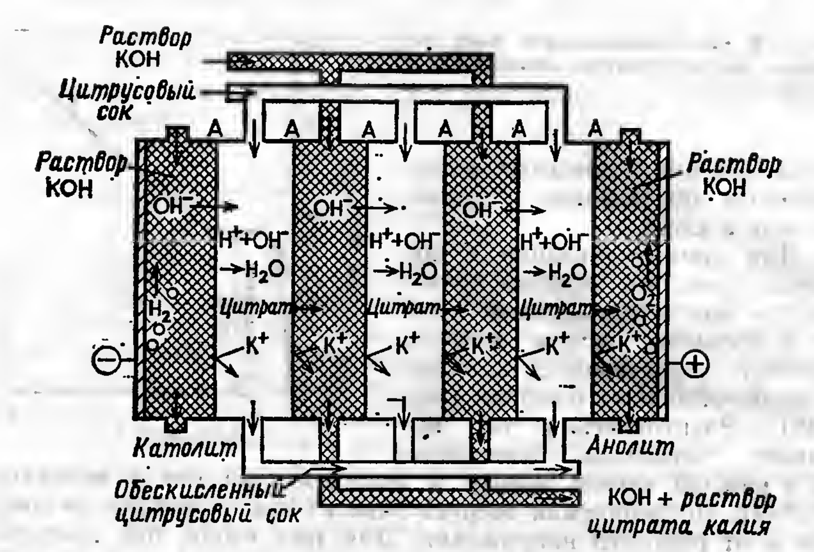


Рис. 2.11. Установка для электродиализа цитрусовых соков [43]

слащивание сока добавлением сахара не всегда эффективно. Для повышения качества сока были разработаны способы уничтожения избытка лимонной кислоты, придающей ему кислый вкус. В частности, перспективен способ выделения цитрат-иона путем использования универсального анионообменного мембранного электродиализного пакета ячеек (рис. 2.11). В чередующихся ячейках содержатся цитрусовый сок и растворы гидроксида калия. При прохождении тока цитрат-ионы сока проникают через анионообменные мембраны и входят в ячейки, содержащие гидроксид калия. Ионы водорода остаются и нейтрализуются гидроксильными ионами, которые попадают в ячейки с соком из ячеек с гидроксидом калия. Степень удаления кислоты может регулироваться продолжительностью пребывания сока в системе и (или) плотностью тока. Процесс нейтрализации кислоты был впервые предложен и исследован Килбурном [79] и позднее опробирован на экспериментальной установке [80, 81].

Использование анионообменных мембран для этих целей обусловлено тем, что отдельные компоненты цитрусового сока обладают высокой реакционной способностью. Из-за большого количества мякоти в цитрусовом соке ширину ячейки увеличивают до 6,35 мм и удаляют подложки мембраны из ячеек, содержащих сок. Мембрана в этом случае эксплуатируется при поддерживании в ячейках с соком слегка повышенного давления по сравнению с давлением в щелочных ячейках. Уменьшение выхода по току из-за скапливания составных частей сока на поверхности мембран может быть предотвращено при периодическом очищении поверхности за счет изменения направления течения тока, производимым достаточно часто.

Ниже приведены эксплуатационные характеристики опытной установки для электролитической нейтрализации сока грейпфрута [42]:

Температура питания, °С	33	Напряжение, В	176
Кислотность, %:		Сила тока, А	122
питания	1,52	Плотность тока, А/дм²	1,4
продукта	0,90	Выход по току, %	70
Поток продукта, л/с	0,1	Потребление электроэнергии, кВт·ч/м³	58,1
Скорость в ячейке, см/с:			
продукта	9,14		
КОН	3,05		

Проводились исследования возможности использования электродиализа для деминерализации молочной сыворотки при производстве продуктов детского питания и для обмена ионов Na^+ на Ca^+, K^+ или Mg^{2+} при получении молока с низким содержанием натрия.

2.3. ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НА ПОРИСТЫХ МЕМБРАНАХ

Под мембранными процессами разделения, управляемыми давлением, понимают совокупность процессов, предназначенных для разделения суспендированных и растворенных частиц с использованием мембран с порами соответствующих размеров.

Эти процессы можно классифицировать в порядке уменьшения размеров частиц и пор на микрофильтрацию (МФ), ультрафильтрацию (УФ) и гиперфильтрацию (ГФ). Последний процесс называется также обратным осмосом (ОО). В каждом из этих процессов используются пористые мембраны, препятствующие переходу растворенных или суспендированных частиц.

В табл. 2.7 приведены основные характеристики этих процессов и используемых для их проведения мембран.

2.3.1. МИКРОФИЛЬТРАЦИЯ

Микрофильтрация — наиболее изученный процесс, при котором используются мембраны с диаметрами пор от 0,1 до 10 мкм. В промышленности этот процесс используется для стерилизации, т. е. для удаления жизнеспособных микроорганизмов (например, бактерий и дрожжевых клеток) из водных растворов.

Таблица 2.7. Особенности процессов, проводимых на пористых мембранах, и характеристики мембран

Фильтрационный процесс	Максимальная концентрация питания	Максимальная молекулярная масса проникающих веществ	Область рабочего давления, МПа	Структура мембраны	Пористость*, %	Размер пор, Å	Плотность пор, пор/см²
Микро (МФ)	10%	Очень высокая	0,07—0,2	Различных типов, без плотного поверхностного слоя	70	10^3—10^5	10^9
Ультра (УФ)	10^{-3}	10^3—10^6	0,35—0,7	Асимметричная	60	10—10^3	10^{11}
Гипер (ГФ)	1	10—10^2	0,7—5,5	Асимметричная	50	1—10	10^{12}
				Тонкопленочный композит		20—100 (непостоянный)	Непостоянная

* Только для фазоинверсионных мембран.

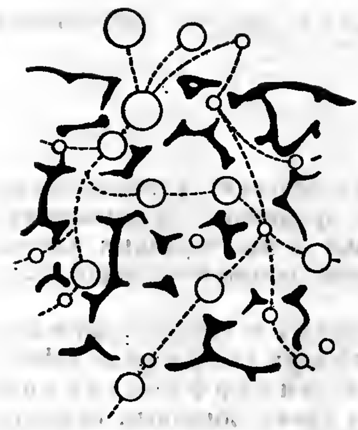


Рис. 2.12. Схема проникання растворенных веществ через микрофильтрационную мембрану [82]

МФ также используется для выделения нежных частиц из водных и неводных суспензий. Поскольку мембраны для микрофильтрации имеют большие поры, они оказывают относительно малое сопротивление потоку, и для создания движущей силы достаточно низкого давления (≈0,22 МПа). Высокая пористость МФ-мембран обусловливает также необходимость применения низкого давления, поскольку такие мембраны подвержены растяжению под действием давления.

Ниже приводятся некоторые типы микрофильтрационных мембран, которые пригодны для использования в промышленных масштабах:

1) фазоинверсионные (наиболее известные и широко используемые) состоят из ячеистых матриц изотропной или анизотропной структуры, с открытыми порами без сплошного поверхностного слоя (см. гл. 7);

2) кристаллические или поликристаллические пленки, в которых поры были получены и сохранены соответственно протягиванием и отжигом (см. гл. 8);

3) плотные пленки, которые облучались продуктами деления радиоактивных элементов для получения треков, которые затем были расширены щелочным травлением (см. гл. 8);

4) мембраны, полученные спеканием (см. гл. 8).

Поры (поверхностные отверстия) и ячейки (подповерхностные пустоты) представляют собой неправильные щели между соседними огороженными пространствами. Частицы определенного размера проходят через отверстия нерегулярной формы с поверхности внутрь мембраны (рис. 2.12). Просеивающий эффект, оказываемый на частицу в растворе или суспензии, зависит от распределения размеров пор и ячеек, числа отверстий в стенках ячеек и числа наложенных ячеистых слоев. Поль и Кирнбауэр [83] определили, что логарифм коэффициента очистки (ЛКО) составляет:

$$ЛКО = n_f/n_{pr},$$

где n_f и n_{pr} — число бактерий соответственно в растворе питания и продукте.

По мере того как число слоев мембраны увеличивается, ЛКО возрастает. Поскольку частицы должны проходить через большое число отверстий в стенках ячеек, прежде чем они проникнут через мембрану, просеивание будет зависеть от отверстий минимальных размеров. Селективность зависит от статистического распределения пор. Кроме того, мембранное разделение зависит от специфических свойств фильтруемой суспензии. Эффективность разделения зависит не только от концентрации и давления, но также от взаимодействия мембран с поверхностью частиц и природы коллоидной среды.

Существует несколько независимых методов для определения статистического распределения пор:

1) метод точки пузырька;

2) метод Хаген — Пуазейля, или метод проницаемости растворителя;

3) прямое наблюдение с использованием стандартного или сканирующего электронного микроскопа.

Бечхолд [84] первый оценил размер пор измерением давления, необходимого для того, чтобы продуть воздух через заполненную водой мембрану. Он применил соотношение Кантора [85]:

$$r=2\sigma/P, \quad (2.1)$$

где r — радиус капилляра; σ — поверхностное натяжение (вода/воздух); P — давление.

На практике фильтрующая аппаратура помещается вверх дном: так, чтобы воздух мог подаваться снизу мембраны. Тогда наблюдение за пузырьками воздуха проводится по мере того, как они проникают через мембрану в лежащий над ней слой воды.

Ниже приведены значения радиусов пор, соответствующих давлениям, полученным методом точки пузырька [84]:

Давление, МПа	Радиус пор, нм
0,1	150
1	15
10	1,5
100	0,15

Поскольку более широкие поры проявляются при более низких давлениях, результаты, получаемые этим методом, завышены. Этот недостаток, однако, может быть с успехом использован при качественном определении распределения пор по размерам. Значительное возрастание числа пор, проницаемых для воздуха, даже при небольшом увеличении давления свидетельствует об узком распределении размеров пор. С другой стороны, постепенное увеличение числа воздухопроницаемых пор свидетельствует о широком распределении их по размерам. Применение метода точки пузырька обосновано лишь в случае, когда поглощающая среда полностью смачивает мембрану и когда отношение диаметра поры к диаметру проникающего агента велико. По мере того как отношение уменьшается, корректность применения уравнения (2.1) снижается, особенно в том случае, когда имеется взаимодействие между пермеатом и мембраной. Кроме того, из-за высокого поверхностного натяжения в системе воздух — вода (73 дин/см) требуется относительно высокое давление, для того чтобы воздух начал проникать в узкие поры. Высокие давления, в свою очередь, вызывают пластическое течение полимера, которое приводит к изменению размеров пор во времени.

Учитывая эти затруднения, Бечхолд и др. [86] модифицировали исходный метод точки пузырька уменьшением поверхностного натяжения между пропитывающей и проникающей средой. Применяемая ранее система состояла из воды (впитываемая среда) и воздуха (проникающая среда). Была выбрана новая система изобутанол — вода, в которой σ изменяется от 16 мкН/см при 3 °С до 18 мкН/см при 37 °С. Используя эту систему, при том же давлении можно измерять поры, размер которых в 40 раз меньше размера пор, для измерения которых применяли метод точки пузырька. В настоящее время в качестве впитывающей жидкости используют керосин. Для этой системы справедливо уравнение:

$$d = 0{,}345/P,$$

где d — диаметр поры, мкм; P — давление, МПа.

Установлено, что точка пузырька в керосине равна половине точки пузырька в воде. Такой подход применим не только к нитратцеллюлозным мембранам. В общем случае в качестве впитываемой среды предпочтительнее использовать именно ту жидкость, которая обладает более высокой способностью смачивать мембрану (угол контакта с мембраной при этом меньше). Следует отметить, что производить наблюдение капелек проникающей жидкости возможно в том случае, когда показатели преломления двух жидкостей будут существенно различаться.

Недостатком метода точки пузырька является то, что полученные значения изменяются с увеличением скорости изменения давления [87—89]. Величины наиболее больших пор, т. е. пор, которые первыми становятся проницаемыми при наименьшем давлении, уменьшаются с возрастанием скорости увеличения давления. Кроме того, эти величины уменьшаются с возрастанием длины капилляра, увеличением вязкости и уменьшением поверхностного натяжения. Для того чтобы предотвратить эти возможные источники ошибок, Бечхолд и др. [86] предложили соотношение:

$$r = \frac{2\sigma}{d}\, 1 + \frac{2l}{\sigma}\sqrt{A\,\frac{\eta_1+\eta_2}{2}}$$

где l — длина капилляра; η_1 и η_2 — вязкость соответственно впитываемой и проникающей среды; $A = dP/dT$.

Поэтому для данной системы изменением скорости увеличения давления A становится возможным определить радиус и длину пор. Величины радиусов пор, которые определяются этим методом, лежат между максимальным и средним значениями.

Вариант метода точки пузырька известен как метод вторжения ртути [90] (ртутная порометрия). Уравнение (2.1) при этом приобретает вид:

$$r = (-2\sigma\cos\theta)/P,$$

где θ — угол контакта системы ртуть/мембрана.

После того как мембрана размещается в пороизмерительной камере, подается давление, проталкивающее ртуть в поры. Предполагается, что все пустующие пространства при максимальном давлении (обычно около 7,5 МПа) заполняются, что действительно только в случаях, когда все пустоты являются открытыми. Из результатов взвешивания мембран при максимальных и минимальных давлениях получают значения объемных плотностей, из которых вычитанием может быть найден объем пустот (пористость).

Ниже приведены усредненные данные порометрии для мембран МИЛЛИПОР [90]:

Параметр	Образец А	Образец В
Внутренний объем, см³		
при 0,009 МПа	0,2655	0,2628
при 7,0 МПа	0,0564	0,0547
Общий объем пустот (пористость), %	79	79
Масса мембраны, г	0,0850	0,0826
Плотность мембраны при 7,0 МПа, г/см³	1,51	1,51
Максимум кривой распределения пор по размерам, мкм	0,48	0,58

Радиус пор r может быть найден также измерением объема воды, проникающей за данное время при постоянном давлении, из соотношения Хагена — Пуазейля [91]:

$$J = \pi n r^4 APt/(8\eta d), \quad (2.2)$$

где J — вытекающий поток; n — число пор на 1 см²; A — поверхностная площадь мембраны, см²; P — давление; t — время; η — вязкость текущей жидкости; d — длина капилляра (толщина мембраны).

Для ламинарного потока, в котором число Рейнольдса Re<2300, решение уравнения (2.2) для r примет вид:

$$r = \sqrt[4]{8J\eta d/(n\pi APt)} \quad (2.3)$$

Далее, если объем пустот $V = n\pi r^2$, то

$$r = \sqrt[2]{8J\eta d/(VAPt)} \quad (2.4)$$

Вводя в это уравнение константу проницаемости, получим:

$$r = \sqrt[4]{8P\eta d/(n\pi)}$$

Следовательно, радиусы пор могут быть определены по результатам измерения проницаемости двумя путями: использованием плотности пор n в уравнении (2.3) и объема пустот V в уравнении (2.4).

Число пор на 1 см² поверхности мембраны называется *плотностью пор n*. Различают n_{obs} — значение, полученное при прямом микроскопическом наблюдении, и n_{eff} — плотность пор при фильтрации.

В тех случаях, когда некоторое число пор в мембране не является сквозным, отмечаются низкие значения r. Это происходит тогда, когда часть поверхностных отверстий имеет глухие концы. Этой проблемы не существует для пористых мембранных фильтров, выпускаемых промышленностью в настоящее время. Другая причина подобного явления — закупорка пор из-за наличия примесей, например пыли в дистиллированной воде [92]. Закупорка пор является одной из причин ф и л ь т р у ю щ е г о э ф ф е к т а [93], при котором проницаемость мембраны по дистиллированной воде уменьшается при постоянных температуре и давлении.

О б ъ е м п у с т о т (или пористость) V — та часть объема мембраны, которая занята полимерным субстратом. В том случае, когда все пустоты связаны и мембрана полностью смочена впитываемой жидкостью (например, водой), объем пустот может быть рассчитан по плотности полимера без пустот и разности между массой мокрой и сухой мембраны. Однако в случае, когда встречаются закрытые пустоты и каркас мембраны сам является пористым (поскольку не отличим от больших пустот внутри мембраны), должно быть сделано разграничение между измеренным объемом пустот V_{obs} и эффективным объемом пустот V_{eff}, для того чтобы последний параметр мог быть использован в уравнении (2.4).

Методы точки пузырька и проницаемости растворителя могут быть объединены для измерения распределения размеров пор. Эрбе [94] первым применил методику Карплуса, которая использует свойство наибольших пор становиться проницаемыми при некотором минимальном давлении, в то время как более маленькие поры остаются непроницаемыми. Следовательно,

объем жидкости, который первым проникает через мембрану, является объемом, проникшим через наибольшие поры. По мере того как давление увеличивается, постепенно все более мелкие поры становятся проницаемыми, и жидкость проникает через большие и маленькие поры. В конце концов, достигается давление, при котором дальнейшее возрастание давления приводит только к увеличению проницаемости и пропорциональному увеличению давления. В этой точке дополнительные поры не открываются.

Рассмотрим подробнее этот метод, включающий две стадии, первой из которых является построение кривой вытекающий поток — давление. Вторая стадия — построение ряда вспомогательных кривых: плотность пор — радиус пор; площадь пор — радиус пор и вытекающий поток — радиус пор. Первая кривая используется для того, чтобы определить, сколько пор различных размеров (от максимальных до минимальных) находится в мембране. Вторая используется для того, чтобы определить общую площадь поверхности, занятую порами различных размеров. Третья определяет объем жидкости, который при постоянном давлении проникает через поры различных размеров.

Зависимость вытекающего потока от давления основывается на допущении, что мембрана состоит из пленки постоянной величины, которую пересекают перпендикулярно поверхности круглые параллельные капилляры. Радиусы капилляров изменяются между максимальным значением r_{max} и минимальным $r_{min}>0$.

Рассмотрим вначале отдельный капилляр с радиусом r и длиной d, который заполняется жидкостью I и приводится в контакт с несмешивающейся жидкой фазой II (другая жидкость или газ) (рис. 2.13). Если жидкость I хорошо смачивает капиллярную стенку, а жидкость II обладает меньшим сродством к стенке капилляра, чем I, используется уравнение (2.1).

Между значениями $P=0$ и $P=P_1$ вытекающий поток $J=0$. При $P=2\sigma/r$ вытекающий поток возрастает от $J_0=0$ до $J_1=P_1\,[\pi r^4/(8\eta d)]$ (Хаген — Пуазейль), где $J_1-J_0=\Delta J$. При дальнейшем возрастании давления поток J увеличивается пропорционально возрастанию давления. Для n параллельных и одинаковых капилляров зависимость имеет вид:

$$\Delta J_1 = nP_1\pi r^4/(8\eta d).$$

Рассмотрим систему, состоящую из двух капилляров одинаковой длины, но различных радиусов: r_1 и r_2 ($r_1>r_2$) (рис. 2.14). Поток, вытекающий через каждый капилляр, не зависит от присутствия другого.

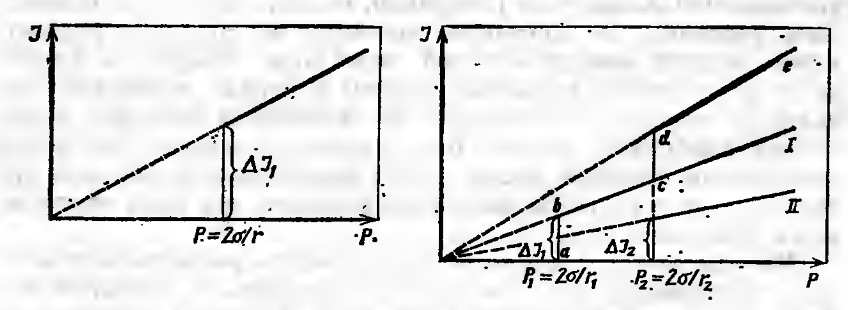


Рис. 2.13. Кривая зависимости вытекающего потока от давления для одного или нескольких капилляров данного радиуса [94]

Рис. 2.14. Кривая зависимости вытекающего потока от давления для системы, содержащей капилляры двух различных типов [94]

Рис. 2.15. Кривая зависимости вытекающего потока от давления для микрофильтрационной мембраны [94]

J

$P=2\sigma/r_{макс}$ $P=2\sigma/r_{мин}$ P

Сквозь полимер с большим радиусом r_1 проходит дополнительный поток $\Delta J_1=P_1\,[\pi r^4/(8\eta d)]$. При давлении, большем, чем P_1, J увеличивается вдоль кривой I. Сквозь второй капилляр с меньшим радиусом дополнительный поток начинается при значениях $P_2=2\sigma/r_2$ и может быть описан уравнением:

$$\Delta J_2 = P_2\pi r_2^4/(8\eta d).$$

При дальнейшем увеличении давления вытекающий объем возрастает по кривой II.

Поскольку объемы вытекающей жидкости через оба капилляра не зависят друг от друга, общий вытекающий объем является суммой потоков через два отдельных капилляра. Кривая *abcde* графически изображает общие вытекающие объемы для двух давлений. Тот же результат может быть получен наложением вытекающего объема J_2 на кривую I при давлении P_2 и проведением прямой линии из точки d через начало координат.

Рассмотрим случай с пористой мембраной. Из-за большого числа пор различного радиуса непрерывная кривая заменяет прерывистую функцию (рис. 2.15). При давлении ниже $P_1=2\sigma/r_{max}$ мембрана непроницаема. При P_1 начинается течение через наибольшие поры. При более высоких давлениях все меньшие и меньшие поры становятся проницаемы до тех пор, пока, наконец, при $P_2=2\sigma/r_{min}$ наиболее мелкие поры становятся проницаемыми. При дальнейшем возрастании давления поток J увеличивается пропорционально ему, согласно закону Хагена — Пуазейля. Зависимость вытекающий поток — давление для мембраны обычно представляет собой кривую S-образной формы, максимальный наклон которой соответствует области максимума плотности пор. После того как определена зависимость вытекающий поток — давление, необходимо перестроить ее в кривую плотность пор — радиус пор. Это делается комбинацией уравнений (2.1) и (2.2) и решением их относительно n:

$$n = \frac{\eta d}{2\pi\sigma^4}\,P_1^3\Delta J_1 \quad \text{и} \quad r_1 = \frac{2\sigma}{P_1}$$

Требуемые значения r и n могут быть получены из известных значений η, d и σ и графически найденных значений P_1 и J_1. Подобным образом

$$n_2 = \eta d/2\pi\sigma^4\,(P_2^3\Delta J_2) \quad \text{и} \quad r_2 = 2\sigma/P_2.$$

Если длина капилляров неизвестна, оценкой фактора $\eta d/2\sigma^4$ можно пренебречь; тогда будут получены относительные, а не абсолютные значения n.

Для графической оценки кривой вытекающий поток — давление, экспериментально найденной для пористой мембраны, непрерывная кривая (см. рис. 2.15) заменяется ступенчатой кривой (рис. 2.16), в которой абсцисса делится на интервалы (например, AB) и непрерывная кривая $A'B'$ заменяется ступенчатой кривой $B'A'$. Это означает, что поры, которые реально присутствуют в интервале AB и чьи радиусы изменяются между значениями $r_3=2\sigma/P_3$ и $r_4=2\sigma/P_4$, заменяются определенным числом $n_{3,4}$ капилляров с общим радиусом $r_{3,4}={}^1\!/_2(r_3+r_4)$. Следовательно, число $n_{3,4}$ представляет собой число пор радиуса $r_{3,4}$, которые позволяют проникать тому же объему жидкости, как и сумма действительных пор в интервале AB, имеющих радиусы между значениями r_3 и r_4.

Для того чтобы интервалы на абсциссе могли быть сравнимы друг с другом, все они должны включать в себя одинаково широкие области радиусов

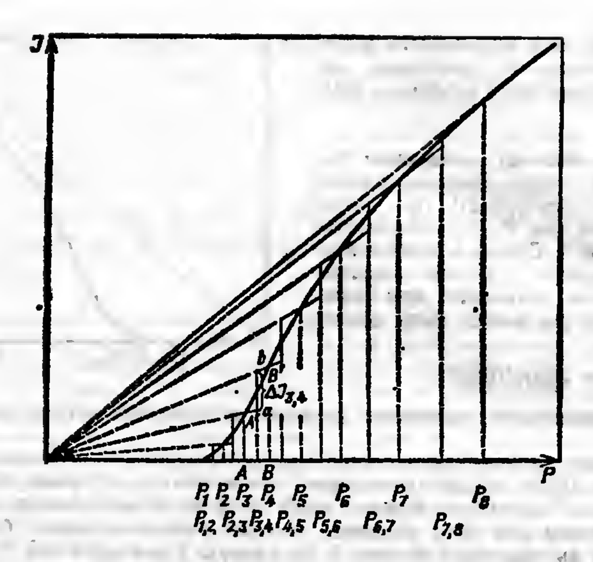


Рис. 2.16. Графический способ построения зависимости вытекающего потока от давления для микрофильтрационной мембраны [94]

пор, т. е. r_1r_2 должно равняться r_2r_3, ... К тому же точки, из которых восстановлены перпендикуляры к ступенчатой кривой, должны располагаться так, чтобы их соответствующие радиусы r_1, r_2, r_3, ... были бы средним арифметическим двух соседних радиусов. Поэтому значения r_1, $r_{1,2}$, r_2, $r_{2,3}$, ..., а также связанные с ними значения $1/P_1$, $1/P_{1,2}$, $1/P_2$, $1/P_{2,3}$, $1/P_3$, ... будут представлять арифметические ряды, в которых постоянный интервал между членами может быть выбран по желанию. Поскольку значения P выбираются на кривой вытекающий поток — давление, интервал на абсциссе должен быть выбран таким образом, чтобы значения P_1, $P_{1,2}$, P_2, $P_{2,3}$, P_3, ... образовывали ряды постепенно увеличивающихся интервалов. Тогда P_1, P_2, P_3, ... являются абсциссальными значениями для начальных и конечных точек интервалов, а $P_{1,2}$, $P_{2,3}$, $P_{3,4}$, ... являются абсциссиальными значениями точек перпендикулярного подъема ступеньки. Следовательно, общее число пор между $r_{max}=r_1=2\sigma/P_1$ и $r_2=2\sigma/P_2$ может приближаться к числу пор $n_{1,2}=(d/2\pi\sigma^4)P_{1,2}^3\Delta J_{1,2}$ радиуса $r_{1,2}=2\sigma/P_{1,2}$. Общее число пор между $r_2=2\sigma/P_2$ и $r_3=2\sigma/P_3$ может быть рассчитано аналогичным способом, так же как и интервалы по всей кривой вплоть до r_{min}. Число пор n может быть графически представлено как функция радиусов пор для получения зависимости плотности пор от их радиусов (рис. 2.17).

Поверхность, ограниченная кривой и абсциссой, является мерой общего числа пор, радиусы которых лежат между этими значениями. Общая площадь поверхности A, занимаемая порами данного ряда радиусов, может быть получена умножением площади поверхности отдельной поры данного радиуса на общее число таких пор. Следовательно:

$$A_{1,2}=n_{1,2}\pi r_{1,2}^2=\frac{nd}{2\pi\sigma^4}P_{1,2}^2\Delta J_{1,2}\pi\frac{4\sigma^2}{P_{1,2}^2}=\frac{2nd}{\sigma^2}P_{1,2}\Delta J_{1,2}.$$

Если значения откладываются против интервалов радиусов пор, то получается кривая зависимости площади пор от радиусов пор (рис. 2.18). Общую площадь поверхности, занятую всеми порами, так же как площадь поверхности, занятую порами данного ряда радиусов, можно получить, пользуясь этой кривой. Откладыванием значений $J_{1,2}$, $J_{2,3}$, ..., в зависимости от радиусов пор, может быть построена кривая вытекающий поток — радиусы пор (рис. 2.19). Если давление принимается равным единице, то ординаты этой кривой пред-

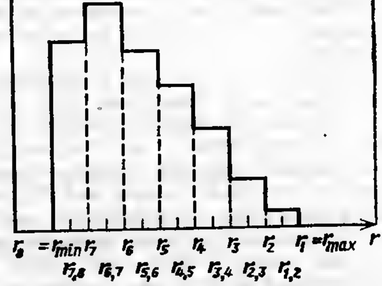


Рис. 2.17. Кривая зависимости плотности пор от радиуса пор для микрофильтрационной мембраны [94]

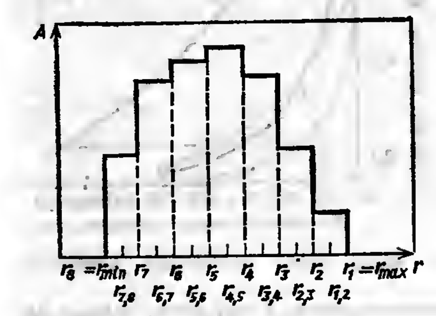
ставляют собой абсолютное значение вытекающих объемов, которые проникают через поры различных радиусов. По этим значениям можно оценить просеивающий эффект в пористых мембранах.

Математический аппарат объединенных методов точки пузырька и проницаемости был рассмотрен Грабаром и Никитиным [95] и составил основу ASTM-метода. Средние диаметры, полученные по измерениям проницаемости, и статистические средние диаметры, определенные методом точки пузырька, не совпадают. Кроме того, оба эти значения заметно отличаются от значений, найденных методом электронной микроскопии.

Пористость МФ-мембран определяется взвешиванием сухих мембран равномерной толщины и сравнением массы этих мембран с массой равного объема плотных пленок полимеров, из которых изготовлена мембрана. Последняя может быть рассчитана по плотности применяемых материалов.

Распределение МФ-мембран по размерам пор может быть определено вручную, как описано выше, или при помощи аппаратуры [96]. Вначале строятся зависимости потока воздуха от давления через мокрую и сухую мембраны, по которым определяют отношение мокрого потока воздуха к сухому и которые в дальнейшем изменяются во времени. После этого получают кривую распределения пор — поток.

Края микрофильтрационных мембран в конструкционных элементах обычно наглухо закрепляются, а суспензия направляется под прямым углом к поверхности мембраны. При этом мембранные поры, по мере того как протекает фильтрация, постепенно преграждаются фильтруемыми частицами. Чем более узкое распределение поток — пора и более точное соответствие между размерами поры и фильтруемой частицы, тем более резко будет выражена тенден-



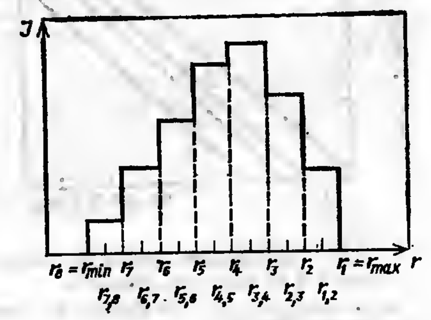


Рис. 2.18. Кривая зависимости площади пор от радиуса пор для микрофильтрационной мембраны [94]

Рис. 2.19. Кривая зависимости вытекающего потока от радиуса пор для микрофильтрационной мембраны [94]

ция блокировки мембранных пор. В результате блокировки проницаемость постепенно уменьшается во времени. Когда проницаемость при данном давлении снижается до 1/5 от ее исходного значения, фильтрация обычно прекращается и фильтр заменяется.

Количество фильтрата, которое собирается к этому времени, называется *фильтрационной емкостью*, или количеством вещества, профильтрованного за определенное время. Имеются различные методы увеличения фильтрационной емкости. Один из них заключается в применении поперечной фильтрации, при которой суспензия распространяется параллельно поверхности мембраны быстрее, чем под углом к ней. Однако, хотя таким способом и удается помешать осаждению блокирующей субстанции на поверхности мембраны, при его использовании требуется дополнительная энергия и более дорогое оборудование для осуществления циркуляции. Альтернативным решением является предварительная фильтрация суспензии для выделения тех частиц, которые блокируют конечный фильтр. Несмотря на то, что предварительная фильтрация и дает возможность повысить фильтрационную емкость конечного фильтрата, процесс значительно удорожается.

Единственным решением этой дилеммы является использование высокоанизотропной МФ-мембраны [97], которая представляет собой комбинацию предварительного фильтра с фильтром в одной мембране (рис. 2.20). Эта мембрана без плотного поверхностного слоя состоит из неразделенного бислоя, в котором один слой — тонкоструктурный конечный фильтр — составляет 1/3 толщины мембраны, а другой слой — предварительный фильтр грубой очистки — составляет 2/3 толщины мембраны (рис. 2.21, табл. 2.8).

Если поместить анизотропную мембрану таким образом, что сторона грубой очистки будет обращена к питающему потоку, фильтрационная емкость значительно возрастет. В том случае, когда к питающему потоку обращена сторона тонкой очистки, могут наблюдаться незначительные различия между фильтрационными емкостями анизотропной и изотропной мембран. Конечный фильтрационный слой анизотропной мембраны тоньше, чем слой соответствующей изотропной мембраны с теми же самыми расчетными размерами пор, и, следовательно, будет иметь более низкий ЛКО. Полагают, что размеры пор тонкого слоя анизотропной мембраны немного меньше, чем у изотропных мем-

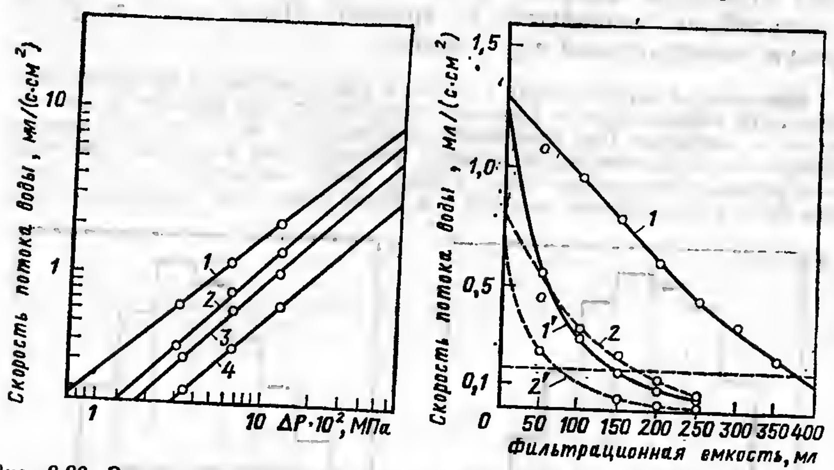


Рис. 2.20. Зависимость скорости потока воды через различные мембраны (толщиной 0,45 мкм) от давления:

1 — высокоанизотропная; *2* — обычная из смешанных эфиров; *3* — на основе найлона 6,6; *4* — на основе ПВФ [97]

Рис. 2.21. Влияние анизотропии на уменьшение потока высокоанизотропной (*1, 1'*) и изотропной мембран (*2, 2'*) толщиной 0,45 мкм из смешанных эфиров [97]

*Таблица 2.8. Проницаемость воды и воздуха и фильтрационная емкость различных микрофильтрационных мембран [97]**

Мембрана (размер пор)	Точка пузырька, МПа	Проницаемость**		Фильтрационная емкость***
		воздуха, л/(мин·см²)	воды, мл/(мин·см²)	
Высокоанизотропная (0,2 мкм)	0,41	6,28 (2,75)	39,6 (2,54)	4,40
Обычная (0,2 мкм)	0,32	2,28 (1,00)	15,6 (1,00)	1,00
Высокоанизотропная (0,45 мкм)	0,24	12,3 (1,82)	76,3 (1,55)	2,14
Обычная (0,45 мкм)	0,22	6,74 (1,00)	49,1 (1,00)	1,00
Высокоанизотропная (0,8 мкм)	0,11	40,4 (1,64)	230 (1,95)	1,50
Обычная (0,8 мкм)	0,11	24,5 (1,00)	118 (1,00)	1,00

* Мембраны из смешанных эфиров.

** В скобках — значения, нормализованные относительно значений для обычных мембран при перепаде давления 0,07 МПа.

*** Значения, нормализованные относительно значений для обычных мембран после уменьшения величины потока на 80% от первоначальной.

бран с одинаковыми расчетными значениями размеров пор. Так, анизотропная мембрана со степенью анизотропии (СА), равной 5 (отношение размеров пор в слое грубой очистки к слою тонкой очистки), будет иметь точку пузырька в керосине при 0,2 МПа (размер поры равен 0,18 мкм) по сравнению с 0,18 МПа для изотропной мембраны. Это расхождение незначительно влияет на увеличение скорости потока и фильтрационные емкости, достигаемые при применении анизотропной мембраны. По мере того как СА возрастает и относительная толщина тонкоячеистого слоя уменьшается, точка пузырька должна становиться пропорционально больше.

Выпускаемый промышленностью анизотропный микрофильтр (размер пор — 0,2 мкм) имеет СА, равную 100; тонкоструктурный слой микрофильтра составляет 1/25 толщины мембраны. Хотя эта мембрана характеризуется точкой пузырька в керосине при 0,35 МПа (размер пор равен 0,1 мкм), тем не менее, достигаемые проницаемость и фильтрующие емкости значительно выше тех же параметров для изотропных мембран тех же размеров.

Мембранные фильтры испытываются с использованием различных организмов.

Pseudomonas diminuta — бактерия диаметром 0,3 мкм, которая используется как стандартный микроорганизм для испытания стерилизующих мембранных фильтров (размер пор — 0,2 мкм). Поскольку точка пузырька обратно пропорциональна размеру поры, бактериальное удерживание возрастает с увеличением размера пор и с увеличением точки пузырька (рис. 2.22). Очевидно, что микрофильтры с размерами пор, большими, чем размеры фильтруемых бактерий, могут быть использованы эффективно только при условии, что бактериальное содержание фильтруемого материала достаточно низко.

Для этого необходимо большое число ячеистых слоев, в которых преобладают отверстия размером, меньшим размера пор.

Serratia marcescens — бактерии размером 0,5 мкм, используемые для испытания мембран с размером пор, равным 0,45 мкм. Поскольку способность мембранных фильтров стерилизовать, т. е. обеспечивать получение стерильного фильтрата, возрастает с уменьшением концентрации питающего потока и толщины мембраны и уменьшается с увеличением давления, нагрузки и площади мембраны, необходимо установить стандартные условия определения эффективности стерилизующих мембранных фильтров. Колония *Pseudomonas diminuta* (10^7 ед.) на 1 см² мембранной поверхности при перепаде давления 0,21 МПа должна обеспечивать получение стерильного фильтрата. Стерильность фильтрата устанавливается по отсутствию мутности в питательной среде фильтра

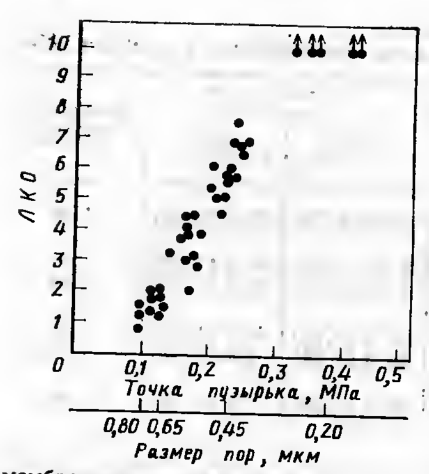


Рис. 2.22. Влияние точки пузырька на возможность проникания Pseudomonas diminuta. Точка со стрелкой указывает на отсутствие проникания; ЛКО — логарифм коэффициента очистки [98]

после трех дней инкубации при 37 °C. Перехода одной колонии достаточно для создания мутности при этих условиях из-за экспоненциальной скорости роста этой бактерии.

Мембрана, которая использовалась для фильтрации большого объема раствора и (или) в течение длительного периода времени, будет насыщена бактериями, которые могут размножаться и «прорастать» через мембрану даже в том случае, когда фильтрация протекает нормальным образом. Вследствие этого в ответственных случаях (например, при стерилизации фармацевтических растворов и парэнтеральных растворов для инъекций) фильтры обычно заменяют после 12 ч работы, независимо от величины остаточной фильтрационной емкости.

Чем шире распределение пор по размерам, тем более эффективно будет влиять площадь мембраны на результаты испытаний. Статистически более вероятно, что патрон, вмещающий 1 м² мембранной поверхности, будет содержать и случайные поры, и неизбежные извилистые каналы, которые должны приводить к прониканию отдельной колонии. По этим причинам действенность данной фильтрующей комбинации должна быть установлена эмпирически в реальных рабочих условиях. Характеристики фильтра, такие как точка пузырька, первоначальная скорость потока (диффузия воздуха при давлении ниже точки пузырька) и др., должны рассматриваться лишь как эффективные индексы стерилизующей способности мембраны. Это относится преимущественно к системам, которые работают в условиях высоких нагрузок. Следует отметить, что, организм, в который вводятся отфильтрованные растворы, является конечным «арбитром» стерилизационной эффективности, и его реакция будет изменяться от штамма к штамму. В связи с этим эффективность использования мембранных фильтров для стерилизации достигается не благодаря существованию «абсолютных фильтров», а скорее, за счет разработки фильтров с большой статистической мощностью. Обычно фильтры с ЛКО>10 используются в тех случаях, когда требуется ЛКО-7.

Примечание редактора перевода

К методам определения статистического распределения пор по размерам следует добавить следующие:

1) метод сорбции паров низкомолекулярной жидкости [1] с расчетом отдельных характеристик пористости по уравнению Брунауэра — Эммета — Теллера (метод БЭТ);

2) метод анализа термограмм сушки [2], являющийся одним из вариантов сорбционного метода, заключается в одновременном измерении влагосодержания и температуры материала. Сопоставляя термограмму сушки с кривой изменения влагосодержания, можно определить количество влаги, находящейся в том или ином состоянии;

3) метод растровой электронной микроскопии [3]. Распределение пор по размерам определяют математической обработкой фотоснимков поверхности мембран одним из применяемых способов.

Необходимо отметить, что кривые распределения пор по размерам, построенные с использованием разных методов, оказываются различными. Данные, полученные сорбционными методами, отображают распределение радиусов входов в поры, доступные адсорбату, — сквозные и несквозные поры размером до 600 Å. Методы, использующие рентгеновское малоугловое рассеяние, охватывают область размеров пор вплоть до 1000 Å, но при этом учитывается радиус не только пор, но и любых областей, отличающихся от образца плотностью. Ртутная порометрия фактически не ограничивает верхний размер пор (35<R<35 000 Å), а учитывает только входы в поры, доступные ртути. Продавливание газа (метод точки пузырька) или жидкости (метод проницаемости растворителя) дает возможность определить наличие и число сквозных капилляров (при допущении, что они имеют цилиндрическую форму, одинаковое сечение по всей длине и расположены перпендикулярно поверхности).

Форму и ориентацию пор наиболее точно можно определить с помощью растровой электронной микроскопии. Коэффициент извилистости пор может быть приближенно оценен по электрическому сопротивлению заполненных электролитом материалов [4].

Вопросы теории микрофильтрации и основные закономерности этого процесса достаточно подробно рассмотрены в книгах Т. Брок «Мембранная фильтрация», издательство «Мир», 1987 г. и О. И. Начинкина «Полимерные микрофильтры», издательство «Химия», 1985 г.

К параметрам, характеризующим свойства микрофильтров, можно отнести скорость, полноту и тонкость фильтрования, а также ресурс работы.

Скорость фильтрования прямо пропорциональна движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению мембраны и осадка и динамической вязкости жидкости. Этот параметр зависит от следующих факторов:

а) структуры микрофильтра (толщины или длины капилляра, гладкости стенок капилляра и местных сопротивлений в виде резких сужений или расширений, формы входа, угла поворота канала и т. д.);

б) вязкости и плотности фильтруемой жидкости;

в) взаимодействия фильтруемой среды с фильтром;

г) скорости роста и структуры осадка.

Наименьшее сопротивление оказывают ядерные фильтры [5], однако при этом число каналов на единицу площади на 2—4 порядка ниже по сравнению с пленочными микрофильтрами, а ресурс работы меньше в 5—10 раз [6].

Лиофобные мембраны при прочих равных условиях лучше проницаемы, чем лиофильные, за счет приближения эффективного радиуса пор к геометрическому. Если стенки капилляра смачиваются жидкостью, то по сечению капилляра устанавливается определенный профиль скоростей потока: у стенок скорость равна нулю, а в центре — максимальная. Следовательно, средняя скорость потока будет ниже, а эффективный радиус пор будет меньше геометрического.

Закупориванию пор осадком препятствует нанесение на поверхность мембраны, обращенной к раствору питания, порошкообразного слоя [7].

Полнота фильтрования (полнота отсева) численно равна отношению разницы концентраций загрязнений до и после фильтрации к концентрации загрязнений до фильтрации.

Тонкость фильтрования — способность мембраны задерживать частицы определенного размера. Абсолютная тонкость фильтрования численно равна минимальному размеру частиц, полностью задерживаемых материалом. Номинальная тонкость фильтрования (НТФ) численно равна заданному размеру частиц, задерживаемых материалом с заданным коэффициентом отсева K_o, равным отношению разницы числа частиц с заданным размером до и после фильтрации к числу частиц с тем же размером до фильтрации. Обычно НТФ определяется при K_o=0,95—0,97. Очевидно, что

$$ЛКО = \lg[1/(1 - K_o)].$$

Ресурс работы определяется количеством жидкости, прошедшей через фильтровальный материал до достижения предельно допустимого перепада давления. В том случае, когда товарным продуктом является осадок, а не фильтрат, употребляется термин грязеемкость, величина которой численно равна массе осадка, задержанного единицей площади фильтра при достижении предельно допустимого перепада давления.

1. *Киселев А. В., Древинг В. П.* Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии. М.: МГУ, 1973, 447 с.
2. *Казанский М. Ф.*//ДАН СССР. 1960. Т. 130. № 6. С. 1059—1065.
3. *Агрест М. М., Михайлова Т. А., Рейфман Л. С., Цыганов А. М.*//Тезисы докладов 3-й Всесоюзной конф. по мембранным методам разделения смесей (Суздаль, 13—15 окт. 1981 г.). Черкассы: НИИТЭХИМ, 1981. Ч. 1. С. 178—180.
4. *Животинский П. Б.* Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре. Л.: Химия, 1978. 144 с.
5. *Мчедлишвили Б. В., Флеров Г. Н.*//Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 6. С. 641—647.
6. *Трофимов Н. А., Кузнецова Н. Л., Гусынина А. М. и др.*//Тезисы докладов 3-й Всесоюзной конф. по мембранным методам разделения смесей (Суздаль, 13—15 окт. 1981 г.). Черкассы: НИИТЭХИМ, 1981, Ч. 1. С. 197—199.
7. *Рубан И. Г., Начинкин О. И., Заморянская В. Г. и др.*//Пласт. массы. 1979. № 4. С. 50.

2.3.2. УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ

В ранних публикациях [99] под термином ультрафильтрация (УФ) понимали фильтрационное разделение частиц коллоидных размеров, т. е. современная терминология включает и ультрафильтрацию, и микрофильтрацию. При ультрафильтрации дисперсионная фаза (в наиболее общем значении — растворенное вещество) проходит через мембрану труднее, чем растворитель. Это обусловлено рядом причин [99, 100]:

1) вещество адсорбируется на поверхности фильтра и в его порах (первичная адсорбция); 2) удерживается внутри пор, либо выходит из них (блокировка); 3) механически удерживается на верхней части фильтра (просеивание).

Ввиду того что конечным результатом ультрафильтрации является просеивание, первичная адсорбция и блокировка должны быть по возможности устранены. Для идеального случая, когда адсорбция и блокировка отсутствуют, Манегольд и Гофман [101] определили константу просеивания Ф по формуле:

$$\Phi = C_f/C_s,$$

где C_f — концентрация маленького объема фильтрата в данный момент времени; C_s — концентрация фильтруемого раствора в тот же момент времени.

В закрытой системе C_f и C_s увеличиваются во времени при $0<\Phi>1$. Количество растворенного вещества и растворителя, которые проникают через мембрану, определяется статистически даже в случае больших различий в размерах частиц.

Константа просеивания Ф может быть рассчитана как функции отношения размеров пор к размеру частиц [99] при следующих допущениях:

1) адсорбция и блокировка отсутствуют;

2) в структуре мембраны цилиндрические поры пересекают мембрану под прямым углом к обеим поверхностям (это справедливо для мембран, полученных травлением треков, образованных при ядерных бомбардировках);

3) частицы растворенного вещества постоянны по размерам и форме; передвигаются вертикально к поверхности мембраны и проникают только при условии, что они находятся полностью внутри стенок пор;

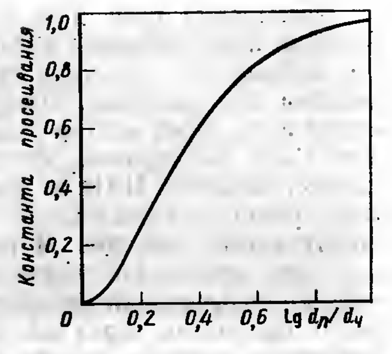


Рис. 2.23. Теоретическая кривая зависимости константы просеивания от логарифма отношении диаметра пор $d_п$ к диаметру частиц $d_ч$ [99]

4) вертикальная скорость имеет параболическое распределение по сечению капилляра в соответствии с закономерностями вязкого течения;

5) раствор над мембраной гомогенный.

В этом случае

$$\Phi = 2(1-R/r)^2-(1-R/r)^4.$$

Если отложить на графике значении Ф в зависимости от логарифма отношения r/R (рис. 2.23), получим теоретическую кривую, которая напоминает экспериментальную кривую для обычной фильтрации (рис. 2.24, *а*). В том случае, когда первичная адсорбция и (или) блокировка все же протекают, кривые приобретают неправильную форму (рис. 2.24, *б*). Условии, при которых первичная адсорбция и (или) блокировка могут проходить, зависит от таких факторов, как концентрация раствора, профильтрованный объем и сила взаимодействий мембрана — растворенное вещество. Первичная адсорбции реализуется наиболее легко в растворах с высокой начальной концентрацией, при высоких давлениях фильтрации, использовании тонких мембран и в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Когда диаметр поры намного шире диаметра растворенных частиц, получаются кривые типа I (см. рис. 2.24). Если размер поры того же порядка, что и размер частицы, то могут получаться кривые типа II—IV. Низкие начальные значения C_f обусловлены первичной адсорбцией растворенного вещества на мембране или в ее порах. После того как внешняя и внутренняя поверхности мембраны покрылись слоем растворенного вещества, растворенное вещество либо появляется в фильтрате в неизменной концентрации (кривая 1), либо C_f выравнивается, либо медленно возрастает (см. рис. 2.24, *а*). При аномальной фильтрации, когда происходит блокировка, C_f достигнет максимума, после чего будет уменьшаться (см. рис. 2.24, *б*).

Концентрация остаточного раствора остается постоянной в тех случаях, когда размер пор значительно превосходит размер растворенного вещества. При просеивании концентрация в остаточном растворе будет увеличиваться. Это происходит и в случае блокировки, особенно в том случае, когда блокировка обусловлена присутствием инородных частиц. Блокировка может быть также вызвана осаждением растворенного вещества на поверхности раздела мембрана — раствор. В случае, когда наблюдается заметная первичная адсорбция из маленького количества разбавленного раствора, остаточная концентрация может уменьшаться.

По мере того как фильтрационное давление возрастает, зона первичной адсорбции сужается за счет перемещения всех слоев, за исключением наиболее устойчиво сорбированных [99]. Другим способом ограничения первичной адсорбции является использование ПАВ, поверхностная энергия которых обусловливает их преимущественное осаждение на поверхности мембраны (рис. 2.25).

Блокировка (рис. 2.25, *а*) происходит наиболее легко при высоких концентрациях растворов и давлении. Значительно слабее блокировка реализуется при диализе, когда процесс проводится без давления. При уплотнении мембраны и в присутствии инородных частиц блокировка усиливается. В присутствии ПАВ блокировка, как и первичная адсорбция, проходит слабее. Влияние ПАВ на увеличение проницаемости в ультрафильтрации заключается в обратном, по сравнению с гиперфильтрацией, действии. В то время, как и при ультрафильтрации, они покрывают стенки пор, тем самым способствуя увеличению смазывающей способности; при гиперфильтрации они не могут проникать через плотные мембраны и, оставаясь на поверхности раздела мембрана — раствор, функционируют как поверхностно-активные жидкие мембраны последовательно с твердыми (студенистыми) мембранами (см. гл. 9).

Процессы, которые проводят для разделения частиц на основе их размеров, обычно рассматриваются совокупно, хотя их целесообразнее рассматривать раздельно. Ультрафильтрацию можно расположить между микрофильтрацией и гиперфильтрацией. Ультрафильтрация начинается (МФ заканчивается) в точке, где размер растворенных частиц приблизительно в 10 раз больше, чем размер молекул растворителя. Однако наиболее важным различием между ГФ и УФ является то, что первая применяется для растворов полимеров с низкими молекулярной массой и концентрациями, такими, когда осмотическое давление незначительно. Условная линия, разделяющая УФ и МФ, также произвольна. Благодаря усовершенствованиям электронной сканирующей микроскопии не-

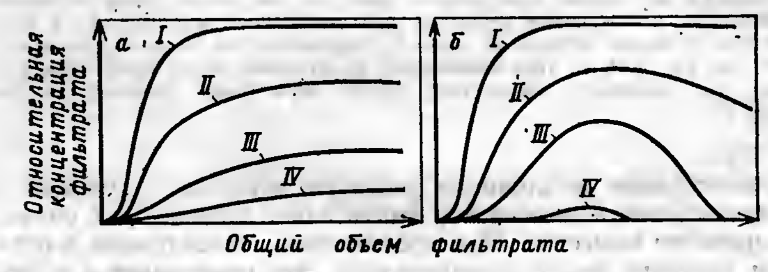


Рис. 2.24. Типичные фильтрационные кривые [99]:
а — нормальная фильтрация; *б* — аномальная фильтрация (*I—IV*)

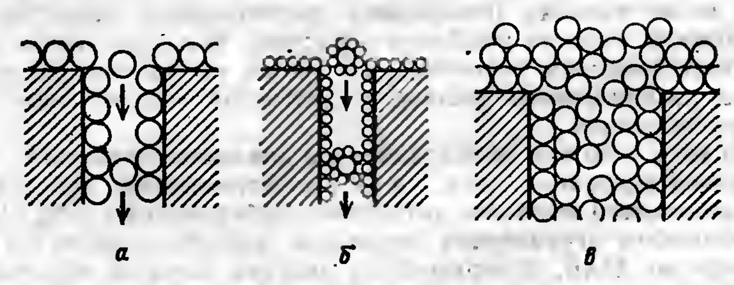


Рис. 2.25. Схематичное изображение нормальной и аномальной фильтрации [99]

Рис. 2.26. Фотомикрография пористого поверхностного барьерного слоя УФ-мембран из полимеров с $M<10^9$, полученная при помощи сканирующего электронного микроскопа [102]

давно было найдено, что слой «плотной оболочки» УФ-мембран — пористый (рис. 2.26). Это, по-видимому, обусловлено малыми размерами и более высокой плотностью пор и более низкой пористостью УФ-мембраны (см. табл. 2.7). Рабочее давление при ультрафильтрации также занимает промежуточное положение между значениями давлений при методах микрофильтрации и гиперфильтрации.

Ультрафильтрация обычно используется для очистки и фракционирования растворов веществ, как синтетических, так и биологического происхождения. При ультрафильтрации примеси с низкой молекулярной массой (микрорастворенные вещества) проникают через мембрану, в то время как макромолекулы задерживаются. В этом случае ультрафильтрация по существу является диализом, движущей силой в котором является разность концентраций. Фракционирование заключается в разделении макромолекул различных размеров.

Эффективность фракционирования ультрафильтрацией снижается при воздействии ряда факторов, например, таких как взаимодействие макромолекул, образование пограничного слоя повышенной концентрации на границе раздела между мембраной и питающим раствором и взаимодействие системы мембрана — растворенное вещество. Появление пограничного слоя обусловлено концентрационной поляризацией, которая происходит в результате значительной потери растворителя из раствора на границе его раздела с мембраной. Вследствие взаимодействий системы растворенное вещество — растворенное вещество и растворенное вещество — мембрана этот пограничный слой иногда необратим и образует слой геля, который видоизменяет поверхность исходной мембраны. В таких случаях действующая УФ-мембрана фактически состоит из последовательно соединенных исходной мембраны и слоя геля.

Это явление приводит к тому, что значения гидравлической проницаемости, достигаемые при использовании предварительно отфильтрованного растворителя, уменьшаются в десятки раз при работе с растворами до значений, которые незначительно отличаются от найденных для более плотной ГФ-мембраны. Кроме того, эффективность фракционирования УФ-мембран обычно более низкая. Например, в случае разделения белков обнаружено [103], что для отделения двух фракций белков друг от друга молекулярные массы должны различаться не менее чем на порядок. Но даже в этом случае фракционирование может и не произойти, как, например, в случае разделения альбумина и глобулина. Фракционирование полиэтиленгликоля в области $M=600$—6000 достигалось при использовании мембран из ацетата целлюлозы, полисульфона и ароматического полиамидогидразида [104]. Однако в этом случае следует

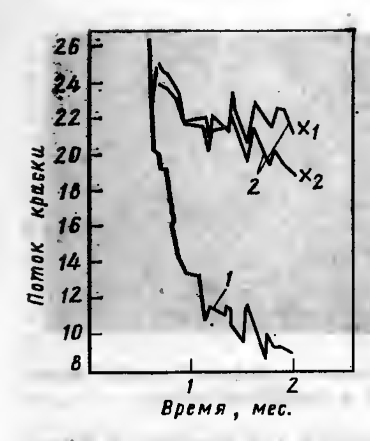


Рис. 2.27. Зависимость потока краски от продолжительности эксплуатации стандартной мембраны XM-50 (*1*) и «заряженной» мембраны (*2*); X_1 и X_2 — различные уровни «плотности заряда» [105]

использовать очень разбавленные растворы (100 мг/л). При употреблении концентрированных растворов фракционирование проходит не полностью.

Ультрафильтрация главным образом применяется для очистки макромолекулярных растворов и коллоидных суспензий путем селективного проникания микрорастворенных веществ. В качестве примера практического использования этого процесса можно привести процессы извлечения коллоидных частичек краски из использованных электролитических суспензий краски; извлечения протеина, свободного от лактозы, из сыворотки и фильтрацию воды для выделения коллоидных загрязнений до ее деминерализации гиперфильтрацией или ионным обменом. При извлечении частичек краски было установлено, что неионогенные полисульфоновые УФ-мембраны эффективны в том случае, когда применяются для суспензий отрицательно заряженных коллоидов; при обработке суспензиями, содержащими положительно заряженные частицы, они быстро загрязняются. Для того чтобы устранить этот недостаток, были разработаны поликатионные мембраны в виде капилляров большого диаметра, которые отталкивают частицы положительного заряда, предотвращая загрязнение (рис. 2.27).

2.3.3. ГИПЕРФИЛЬТРАЦИЯ

Гиперфильтрация, или обратный осмос, лежит в самом конце «спектра» процессов разделения на пористых мембранах. В результате такого расположения ГФ-мембраны характеризуются меньшим размером пор, более низкой пористостью и повышенной плотностью пор по сравнению с УФ- и МФ-мембранами (см. табл. 2.7). Благодаря этому ГФ-мембраны способны удерживать растворенные микровещества (включая ионы), размер которых меньше, чем 10 Å. Небольшие размеры и молекулярная масса этих частиц дают возможность оценить даже невысокие концентрации (в %) в мольных единицах.

Согласно Вант-Гоффу [2], осмотическое давление разбавленного раствора может быть описано уравнением аналогично уравнению идеального газа:

$$\pi V = nRT,$$

где π — осмотическое давление; V — объем растворителя; n — число молей растворенного вещества; R — газовая константа; T — абсолютная температура.

Поскольку $n/V=C$, уравнение может быть преобразовано для мольной концентрации растворенного вещества в виде:

$$\pi = RTC.$$

Однако некоторые эффекты, например взаимодействие системы растворенное вещество — растворенное вещество, приводят к уменьшению активности индивидуальной частицы растворенного вещества до значений <1. С учетом этого C умножается на осмотический коэффициент g, и уравнение преобразуется:

$$\pi = gRTC.$$

Другими словами, при данной температуре π пропорционально мольной концентрации раствора.

Осмотическое давление морской воды (≈3,5% NaCl) при 25 °C составляет около 2,46 МПа. Поэтому если полупроницаемая мембрана разделяет морскую воду и резервуар пресной воды, то за счет градиента концентраций вода будет проникать через мембрану и разбавлять морскую воду. Эта миграция растворителя через полупроницаемый барьер из менее концентрированного в более концентрированный раствор называется осмосом. Если к концентрированному раствору приложено давление, то поток проходящей через мембрану воды будет уменьшаться. В том случае, когда приложенное давление равно осмотическому, результирующий поток воды будет равен нулю. Наконец, если приложенное давление превышает осмотическое, поток воды за счет осмоса прекратится и останется только результирующий поток воды из более концентрированного в менее концентрированный раствор. Этот процесс называется *обратным осмосом,* или *гиперфильтрацией**.

Любое давление выше осмотического называется полезным и является движущей силой транспорта растворителя (воды). Селективность проницаемости гиперфильтрации обычно выражается одним из двух способов: процентом удержания (или сохранения) растворенного вещества, т. е. 100×[(концентрация растворенного вещества в продукте)/(концентрация растворенного вещества в питающем растворе)], или коэффициентом уменьшения растворенного вещества, т. е. отношением концентрации растворенного вещества в питающем потоке к концентрации растворенного вещества в продукте. Последний способ при работе с высокоселективными мембранами характеризуется высокой чувствительностью.

С изобретением асимметричных ацетатцеллюлозных мембран Лоэбом и Соурираджаном [106], используемых для обессоливания, гиперфильтрация стала широко применяться в процессах мембранного разделения за период 1960—1980 гг. Этим можно объяснить множество публикаций с описанием этого процесса. Среди многих моделей можно назвать модель Соурираджана [107] и сорбционно-диффузионную модель Лонсдейла и др. [108].

Поверхностное натяжение σ раствора и адсорбция Γ растворенного вещества на поверхности раздела связаны соотношением [109, 110]:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{d\ln a}$$

* В США преимущественно пользуются термином обратный осмос (ОО), однако автор применяет термин гиперфильтрация (ГФ) для того, чтобы подчеркнуть взаимосвязь между этим и другими процессами, проводимыми на пористых мембранах.

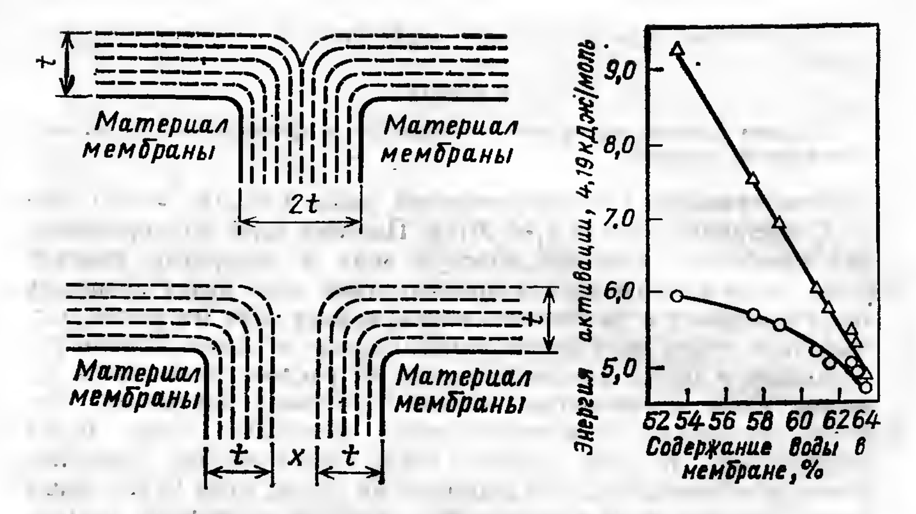


Рис. 2.28. Схематичное изображение оболочки упорядоченной воды (толщиной t) вблизи поры в гидрофильной мембране [107]

Рис. 2.29. Зависимость энергии активации транспорта от содержания воды в мембране (○ — H_2O, △ — NaCl).

Состав отливочного раствора для формования мембран: $Mg(ClO_4)_2$ — от 0 до 8 г; ацетат целлюлозы — 22,2 г; ацетон — 66,7 г; вода — 10,0 г. Давление — 5,1 МПа; концентрация NaCl в растворе питания — 5 г/л; скорость потока — 8 л/ч; температура от 0 до 35 °С [122]

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; a — активность растворенного вещества.

Для водных растворов хлорида натрия наблюдается отрицательная адсорбция растворенного вещества, приводящая к образованию мономолекулярного слоя чистой воды на границе раздела воздух — раствор [109—112]. Толщина t этого слоя на границе раздела воздух — раствор равна [109]:

$$t = \frac{1000\alpha}{2RT} \cdot \frac{d\sigma}{d(\alpha m)}$$

где α — коэффициент активности соли в растворе, m — моляльность раствора.

Толщина слоя воды на других границах, например на границе раздела мембрана — раствор, будет меняться в зависимости от изменения химической природы растворенного вещества и границы раздела (см. гл. 4). В том случае, когда на границе раздела содержатся поры, диаметр которых $d \leqslant 2t$ (рис. 2.28), приложенное давление, превышающее осмотическое, будет вызывать проникновение слоя чистой воды через мембрану, не пропуская более концентрированный раствор соли. Достоинство этой модели заключается в ее способности отражать свойства как раствора, так и химические и физические свойства мембраны. Вариации значений проницаемости и селективности могут быть объяснены существованием пор различных размеров. В действительности, как теперь предполагают, существует два вида распределения пор по размерам: многочисленные малые поры размером, приблизительно равным $2t$ ($\leqslant$10 Å), что характерно, очевидно, для идеальных мембран, и случайные большие поры ($\geqslant$100 Å), которые обусловлены наличием дефектов в поверхностном слое асимметричных мембран (см. гл. 7).

В литературе приводятся два объяснения причины появления в мембранных порах слоя воды, не содержащего растворенного вещества. По первой гипотезе [113, 115, 116], это вызвано непосредственным отталкиванием ионов полимерной мембраной; по второй [117—120] — косвенным отталкиванием

ионов за счет воздействия стенок поры (капилляра) на содержащуюся в ней воду.

Глюккауф и Саммон [113], Биан [115], Ю и др. [116] проанализировали воздействие электрических сил на ионы, которые не попадают в область низкой диэлектрической постоянной. Последняя является характеристикой, определяемой наличием различных полимерных и неполимерных групп в объеме полимера, и связана с параметром растворимости δ следующей зависимостью: $\varepsilon = \delta/3{,}5$.

Эффективность фракционирования ионных растворенных веществ находится в прямой зависимости от отношения давлении к диэлектрической постоянной полимерной мембраны и размера пор. Согласно данным Биана [115], для мембраны с диэлектрической постоянной, равной 3, и диаметре пор 27; 13,5 и 9 Å отделение растворенных веществ для разбавленного раствора 1—1 электролита составит соответственно 90; 99 и 99,9%. Для 99%-го отделения растворенного вещества с использованием тех же мембран размер пор должен составлять 27 Å для 2—1 электролита и 40 Å — для 2—2 электролита. С другой стороны, для мембраны из полимера с диэлектрической постоянной, равной 10, и размером пор 27 Å отделение растворенных веществ для 1—1, 2—1 и 2—2 электролитов составляет соответственно 60, 83 и 97%.

Айзенман [117] считает, что селективность мембран для различных ионов обусловлена относительно свободной энергией взаимодействия воды с участками мембраны, а также воды с растворенными ионами. Шульц и Асунмаа [118] рассматривали случай прохождения потока Пуазейля через мембранные поры с идеальным критическим диаметром ($2t$) при обессоливании:

$$J = n\pi P(r_{eff})^4/(8\eta L\tau), \tag{2.5}$$

где J — проницаемость «упорядоченной» воды; n — плотность пор; P — полезное давление; r_{eff} — эффективный радиус пор; η — средняя вязкость «упорядоченной» воды; L — толщина поверхностного слоя мембраны; τ — коэффициент извилистости.

На основе данных электронномикрографии поверхностных слоев целлулоидных мембран было определено, что радиусы пор составляют 18,5 Å (слишком высоки при коэффициенте 4), а плотность пор — $6{,}5 \cdot 10^{11}$ 1/см² (слишком низка при коэффициенте 4). Эти неточности имеют тенденцию компенсировать одна другую, что обусловливает достаточную точность данного метода.

Коэффициент извилистости τ, равный 2,5, эквивалентен случайной сети нециркулярных, извилистых, взаимосвязанных пор, прохождение потока через которые исследовалось Карманом [121]. Уравнение (2.5) решается относительно η; для вязкости же «упорядоченной» воды в «непроницаемой» мембране из ацетата целлюлозы получено значение, равное 0,35P. Такое значение вязкости почти в 37 раз больше величины 0,00936P для обычной воды при той же температуре. При допущении, что ε воды пропорционально ее вязкости, ε для «упорядоченной» воды составит 2,12. Энергия активации вязкого течении переохлажденной воды с этой вязкостью, рассчитанная по уравнению

$$E_v = 1020\left(\frac{T'}{T' - 150}\right)^2$$

составит 6015 кал/моль, что практически соответствует асимптотической экспериментальной величине 5959 кал/моль, приведенной Винсентом [122] (рис. 2.29), для процесса прохождении воды через асимметричные ацетатцеллюлозные мембраны с содержанием воды 53,5% и количеством удерживаемой соли, равным 99,5%. По мере того как радиусы пор уменьшаются, например в результате отжига, средняя вязкость воды возрастает, что обусловливает повышение сопротивления потоку. Винсент и др. [123] обнаружили, что способность воды, находящейся внутри таких мембран, растворять хлорид кобальта — соль, гидраты которой имеют различную окраску, возрастает с увеличением содержания воды. Это позволяет сделать следующий вывод: по мере того как радиус пор превышает среднее значение, некоторое

количество обычной (ионорастворяющей) воды проникает в центр канала поры.

Как указывалось выше, производительность гиперфильтрации зависит от природы раствора ионного вещества. Ионы, которые характеризуются высокой плотностью заряда вследствие малого радиуса и (или) высокого заряда, имеют склонность находиться в более гидратированном состоянии, чем ионы с низкой плотностью заряда. Кроме того, при увеличении кристаллических радиусов достигается точка, выше которой гидратация не может быть продолжительной. Это объясняет тот факт, что селективность возрастает в ряду: $K^+ < Na^+ < Li^+$, в то время как $Cs^+ > Rb^+ > K^+$.

Сорбционно-диффузионная модель первоначально использовалась для объяснения проницаемости газов, паров и органических жидкостей через плотные, но бездефектные мембраны. Впоследствии она была использована Лонсдейлом и др. [108] для описания гиперфильтрации.

Проницаемость воды является функцией коэффициентов диффузии и проницаемости:

$$J_1 = -D_1 C_1 \frac{\overline{V}_1}{RT} \frac{\Delta P - \pi}{d}, \qquad (2.6)$$

где J_1 — поток воды, см/с; D_1 — коэффициент диффузии воды в полимере, см²/с; C_1 — средняя концентрация воды растворителя в полимере, г/см³; $\overline{V}_1$ — парциальный молярный объем воды в полимере; R — газовая константа; T — абсолютная температура; ΔP — разность давлений, воздействующих на мембрану; π — разность осмотических давлений; d — эффективная толщина мембраны, см.

Произведение D_1C_1 может быть определено из осмотических экспериментов, C_1 — из данных сорбции воды плотной мембраной.

Проницаемость растворенного вещества

$$J_2 = D_2 K \Delta C_2 / d, \qquad (2.7)$$

где D_2 — коэффициент диффузии соли через мембрану; K — коэффициент распределения растворенного вещества между мембраной и раствором; ΔC_2 — разность концентраций соли в растворе и мембране.

В первом приближении K не зависит от давления. Коэффициент диффузии определяется погружением плотных мембран известной толщины в раствор и измерением сорбции растворенного вещества как функции времени.

С помощью уравнений (2.6) и (2.7) можно было бы рассчитать «теоретические» уравнения растворенного вещества при любом данном давлении и концентрации раствора. Однако значения, полученные таким образом, редко коррелируют со значениями, полученными при проведении гиперфильтрации, что, по-видимому, обусловлено различием структур плотных мембран и поверхностных слоев асимметричных гиперфильтрационных мембран.

В отличие от асимметричных мембран, которые всегда имеют дефекты в поверхностном слое вследствие случайных неполных сращений мицелл (см. гл. 7), плотные пленки могут быть изготовлены без дефектов. Кроме того, поскольку стеклообразное состояние является неравновесным, могут быть получены бездефектные пленки различной плотности; коэффициенты диффузии солей через эти пленки отличаются на порядок [124]. Среди многих факторов, которые могут влиять на плотность пленок в стеклообразном состоянии, можно назвать следующие: относительные силы взаимодействия в системах полимер — растворитель, полимер — полимер внутри растворов, из которых отливаются пленки; скорость испарения растворителя и окружающие условия (см. гл. 5—7). Поэтому «теоретическое» удерживание солей характерно не для любой асимметричной мембраны, и сорбционно-диффузионная модель может быть количественно использована только для бездефектных пленок, полученных при стационарных условиях.

Предпринимались различные попытки решения сорбционно-диффузионной модели с учетом дефектов мембраны.

Уравнение Шервуда [125] было использовано Эплгейтом и Антонсоном [126] для описания транспорта жидкостей через анизотропные мембраны из ацетата целлюлозы и ароматических полиамидов:

$$J_{H_2O} = k_1(\Delta P - \Delta\pi) + k_3\Delta P,$$

$$J_{соли} = k_2\Delta\pi + k_3\Delta P C_0,$$

где k_3 — константа, характеризующая прохождение потока через дефекты.

Однако применение такой модификационной сорбционно-диффузионной модели для описания гиперфильтрации нецелесообразно вследствие заведомо ложных основных ее предпосылок, что может привести к неверным выводам.

Более предпочтительно использовать сорбционно-капиллярно-поточную модель, которая дает возможность оценить физические и химические предпосылки для гиперфильтрации с использованием полимерных мембран.

1. Должен существовать максимум числа пор с узким распределением по размерам вблизи значения $2t$, которое, однако, может изменяться в зависимости от природы раствора ионного вещества. В первом приближении значение $2t$ будет возрастать, по мере того как будут увеличиваться диаметры гидратированных ионов.

2. Число пор с диаметром $>2t$ должно быть минимально.

3. Проницаемость ионных растворенных веществ обратно пропорциональна диэлектрической постоянной воды ε, содержащейся внутри плотного поверхностного слоя мембраны. Поскольку ε полимерной мембраны несомненно вносит свой вклад в значение ε воды, находящейся внутри поверхностного слоя, она также влияет на проницаемость растворенных ионных веществ. Следует отметить, что это согласуется с данными о влиянии давления и температуры на проницаемость.

Установлено, что удерживание мембраной растворенных ионных веществ возрастает с повышением давления. При повышении давления уменьшается содержание воды, что также приводит к эффективному уменьшению ε воды в мембране. С другой стороны, при повышении температуры возрастает ε капиллярной воды и, следовательно, уменьшается удерживание растворенного вещества.

4. Сродство воды к стенкам пор и капилляров в поверхностном слое, а следовательно, и проницаемость воды имеют тенденцию снижаться при уменьшении диэлектрической постоянной полимера. Размер водных кластеров имеет тенденцию увеличиваться при уменьшении диэлектрической постоянной полимера, что будет способствовать дальнейшему уменьшению проницаемости. Проницаемость растворенного вещества и воды также снижаются при умень-

шении ε полимера. Однако, поскольку проницаемость воды уменьшается с большей скоростью, будет существовать оптимальное значение ε для мембраны с определенным статистическим распределением пор.

Можно добавить несколько дополнительных требований для ТФ-мембран и (или) полимеров, установленных эмпирически.

5. Поверхностный слой должен находиться в стеклообразном аморфном состоянии. Кристаллиты непроницаемы и только уменьшают эффективную плотность пор. Маленькие поры ($<2t$), по-видимому, могут искажаться за счет смещения или перекручивания соседних сегментов полимерных цепей. Большие поры ($>2t$) являются областями, в которых мицеллы полностью не объединены (см гл. 7).

6. Полимер должен быть высокомодульным; в этом случае он устойчив к сжатию, приводящему к потере воды во времени. Это возможно при высоких значениях T_c. Последнее предполагает наличие в полимере кольцевых структур, например β-глюкозных фрагментов ацетата целлюлозы и ароматических составляющих ароматических полиамидов. В этом случае будет гарантирована продолжительная работа мембраны с минимальными потерями проницаемости.

7. Полимер должен иметь узкое распределение по молекулярной массе при ее высоких значениях, что диктуется требованиями процесса. Эти показатели сильно влияют на поверхностную и глубинную структуры мембраны и механические свойства — жесткость и гибкость (см. гл. 4).

8. Мембрана должна характеризоваться достаточной гидролитической стабильностью; в этом случае срок непрерывной работы составляет от 3 до 5 лет. При использовании ацетата целлюлозы этого можно достичь подкислением питающего раствора и поддержанием pH в интервале 4,5—6,0. Различные полимеры не на основе целлюлозы, особенно ароматические, и полностью ароматические полиамиды и сульфонированные полисульфоны, гидролитически стабильны без корректировки pH.

9. Мембрана должна противостоять воздействию микроорганизмов. Для ацетата целлюлозы (АЦ) это достигается при хранении в сухих условиях, путем предварительной фильтрации хлорированных питающих растворов и введения в АЦ эффективных группировок с кольцевыми четвертичными аммониевыми группами [127, 128]. Полиамидные мембраны биологически стойки.

10. Полимер должен противостоять разрушению хлором или другими окислителями, добавляемыми в питающий раствор для контроля роста микроорганизмов, которые разрушают и (или) загрязняют мембраны. Ацетат целлюлозы продолжительное время стоек при содержании хлора в питающем растворе, равном 1 мг/л. Бо́льшая часть полиамидов, за исключением, например, полипиперазинамидов (см. гл. 4), подвергаются воздействию хлора по —NH-группе (N-хлорирование) или при галогенировании ароматических колец [129]. В таких случаях предварительная обработка должна включать и операцию дехлорирования.

11. Мембрана должна быть устойчивой при проведении «очищающих циклов» для предотвращения загрязнения. При гиперфильтрации, как и в других процессах фракционирования, управляемых давлением, для повышения долговечности мембраны необходима предварительная фильтрация. Предварительная фильтрация дает возможность выделить коллоидные частицы органического и неорганического происхождения, например песок, железо, живые и мертвые микроорганизмы, органический мусор.

Коллоидные размеры частиц примесей обусловливают появление мутности, по которой можно оценить степень загрязнении.

Предварительная фильтрация применяется при мутности меньше 1 ЕМД (единица мутности Джексона).

При более высокой мутности стоимость предварительной обработки, включая предварительную фильтрацию, может быть равна стоимости самой гиперфильтрации. Поэтому предпочтительно при приготовлении питающих растворов для гиперфильтрации использовать глубинные источники воды, поскольку поверхностные воды обычно замутнены.

В настоящее время гиперфильтрация в основном применяется для обессоливания морской и солоноватой питьевой воды; деминерализации воды для пищевых целей; получения высокочистой воды промышленного и медицинского назначения.

Проводилось большое количество исследований удерживания растворенных органических веществ гиперфильтрационными мембранами. Было установлено, что полиамидные мембраны менее проницаемы по отношению к органическим растворенным веществам, чем мембраны из ацетата целлюлозы. Полагают, что причина этого явления заключается в большей растворимости этих веществ в ацетате целлюлозы, чем в полиамиде. Растворимость органических смесей в полимерах детально обсуждена в гл. 5, где рассматривается растворимость полимера в органических растворителях.

Рассмотрим гиперфильтрационную идеально полупроницаемую мембрану. К мембране поступают вода и растворенное вещество. Проникающей способностью обладает только вода, поэтому концентрация растворенного вещества на границе раздела мембрана — раствор увеличивается. Теоретический анализ этого концентрационно-поляризационного эффекта у поверхности гиперфильтрационной мембраны был сделан Брианом [130], Шервудом [131], Жилем [132], Дрезнером [133] и др.

Концентрационно-поляризационный эффект может влиять на транспорт вещества.

1. Осмотическое давление у поверхности раздела возрастает вследствие увеличения концентрации растворенного вещества около мембранной поверхности по сравнению с концентрацией в растворе. Проницаемость воды, следовательно, уменьшается, поскольку уменьшается эффективное давление (приложенное давление составляет $P-\pi$).

2. Поскольку доля растворенного вещества, удержанного мембраной, в первом приближении не зависит от концентрации, большинство растворенных веществ будет проникать через нее, поскольку концентрация на границе раздела выше, чем концентрация, которая наблюдалась бы в отсутствие пограничного слоя.

3. В том случае, когда концентрация на границе раздела таких растворенных веществ, которые способны образовывать нерастворимые осадки, превосходит среднее значение, образуются поверхностные отложения. Такое явление приводит к физической блокаде.

Концентрационная поляризация становится еще более значительной с увеличением концентрации раствора, проницаемости и селективности. Хотя поляризация полностью не может быть ликвидирована, ее можно уменьшить несколькими способами: 1) перемешиванием жидкого слоя; пропусканием раствора около поверхности мембраны со скоростями, при которых развивается турбулентность (рис. 2.30); 2) использованием входных эффектов тонких каналов в области ламинарных по-

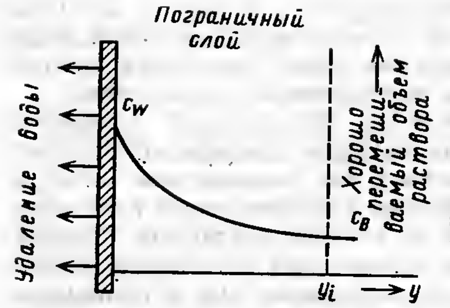


Рис. 2.30. Концентрационный профиль пограничного слоя хорошо развитого турбулентного потока:

c_b — концентрация соли в хорошо перемешиваемом объеме раствора, г/см³; c_w — концентрация соли около поверхности мембраны, г/см³; y — поперечное расстояние от поверхности мембраны, см; y_i — толщина пограничного слоя

токов; 3) перегораживанием узких каналов для создания турбулентности.

Доля питающего раствора, которая восстанавливается для дальнейшего использования, характеризует степень регенерации. Она составляет около 0,33 для морской воды и 0,9 — для воды с низким содержанием соли.

Степень регенерации — важная эксплуатационная характеристика мощных установок, для которых сумма энергетических затрат и затрат на поддержание давления и циркуляцию питающего раствора составляет значительную долю общей стоимости эксплуатации. В тех случаях (при давлении воды <6,9 МПа), когда не нужна циркуляция, а стоимость необработанной воды незначительна, приемлемы низкие значения степени регенерации — 0,1.

Изменения температуры сильно влияют на проведение гиперфильтрации, так же как и на другие мембранные процессы. Повышается скорость движения молекул растворителя и растворенного вещества при уменьшении взаимодействий между ними; мембранная структура может испытывать изменения на молекулярном, надмолекулярном и коллоидном уровнях. Полный эффект увеличения температуры (особенно сверх T_c) проявляется в уменьшении содержания воды в геле мембраны (см. гл. 7). Взаимодействия в системах мембрана — раствор и мембрана — растворенное вещество также зависят от температуры. Необходимо отметить, однако, что растворимость с увеличением температуры может и увеличиваться, и уменьшаться. Для веществ, растворимость которых уменьшается с повышением температуры (например, неконденсируемые газы), отмечено ослабление взаимодействий при повышении температуры.

Для плотных мембран, подобных мембранам, применяемым при разделении газов, и в первом приближении — для поверхностного слоя асимметричных гиперфильтрационных мембран, температурная зависимость коэффициента проницаемости P может быть выражена уравнением Аррениуса:

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT),$$

где P_0 — параметр, характеризующий процесс проникания; E_p — энергия активации.

Таблица 2.9. Средний размер кластеров воды как функция температуры [134]

Температура, °C	Число молекул в кластере	
	H_2O	D_2O
0	130	140
20	90	100
90	45	40

В свою очередь

$$P_0 = S_0 D_0,$$

где S — растворимость проникающего вещества в мембране; D — коэффициент диффузии.

Следовательно, S и D также могут быть выражены как функции Аррениуса:

$$S = S_0 \exp(-H_s/RT) \quad \text{и} \quad D = D_0 \exp(-E_D/RT),$$

где H_s — теплота растворения, E_D — энергия активации диффузионного процесса.

В большинстве случаев с увеличением температуры проницаемость возрастает, а энергия активации уменьшается. В некоторых случаях, однако, при повышении температуры растворимость уменьшается.

При пропускании воды и соли через асимметричные ацетатцеллюлозные ГФ-мембраны энергии активации уменьшаются при увеличении содержания воды в мембране (см. рис. 2.30). Эффект повышения температуры проявляется в уменьшении размеров водных кластеров (табл. 2.9), что, в свою очередь, вызывает увеличение диэлектрической постоянной упорядоченной воды. Размер водородной связи и доля более кластированных водных единиц при повышении температуры при этом уменьшаются (табл. 2.10).

Таблица 2.10. Мольная доля соединений с одной, двумя связями или без связей в жидкой воде как функция температуры [135]

T, °C	C_0	C_1	C_2	Содержание водородных связей, %
5	0,27	0,42	0,31	52
10	0,29	0,42	0,29	50
20	0,31	0,42	0,27	48
30	0,33	0,42	0,15	46
40	0,34	0,43	0,23	45
50	0,36	0,43	0,21	43
60	0,38	0,42	0,20	41
70	0,40	0,42	0,18	39
80	0,42	0,42	0,16	37
90	0,44	0,41	0,15	36

Дрост-Хансен [136] привел доказательства существования термических аномалий в структуре воды в интервале 15—30 °С. Это наблюдается и для водных растворов, большинству из которых присуще ослабление взаимодействия с водой при повышении температуры.

Влияние температуры на разделение водных растворов проявляется особенно сложно в мембране, когда молекулы растворенного вещества и воды сами могут проявлять изменяющееся сродство к воде, вследствие чего ступенчатое увеличение кинетической энергии может привести к отклонению в поведении воды при растворении определенных веществ и не вызывать отклонения при растворении других веществ. Увеличение давления обычно приводит к увеличению скорости проникания данного вещества через мембрану. Это влияние давления может быть нивелировано за счет мембранной структуры при различных взаимодействиях между мембраной и проникающими веществами (и между самими проникающими веществами), концентрации раствора и зарядных характеристик мембран и растворенного вещества. Кроме того, повышение давления сверх некоторого значения приводит к сжатию самой мембраны, в результате чего уменьшаются свободный объем (пористость) и проницаемость. С повышением давления изменяется не только средняя пористость мембраны, но также может уменьшаться пористость по толщине мембраны со стороны высокого давления. Например, при давлении раствора 68,95 МПа наблюдалось 20-кратное изменение проницаемости мембраны; при этом 50% падения давления приходилось на последние слои мембраны, составляющие 20% от ее толщины [137]. При поддерживании высокого давления происходит изменение свободного объема в поверхностном случае, в то время как нагревание вызывает сжатие во всех трех измерениях. Оба эффекта действуют синергетично, что приводит к уменьшению пористости.

В идеальном случае поток продукта должен возрастать линейно с повышением давления, однако на практике это обнаруживается только для плотных мембран (пленки *1—3* на рис. 2.31) и то временно, поскольку мембраны имеют тенденцию сжиматься существенно быстрее при давлении свыше 51,7 МПа. Несмотря на то что проницаемость соли не изменяется заметно при повышении давления, концентрация ее в продукте из-за увеличения потока воды, несущего данное количество соли, уменьшается.

В отличие от дистилляции, где это явление менее существенно, качество питания является одним из первостепенных факторов, определяющих эко-

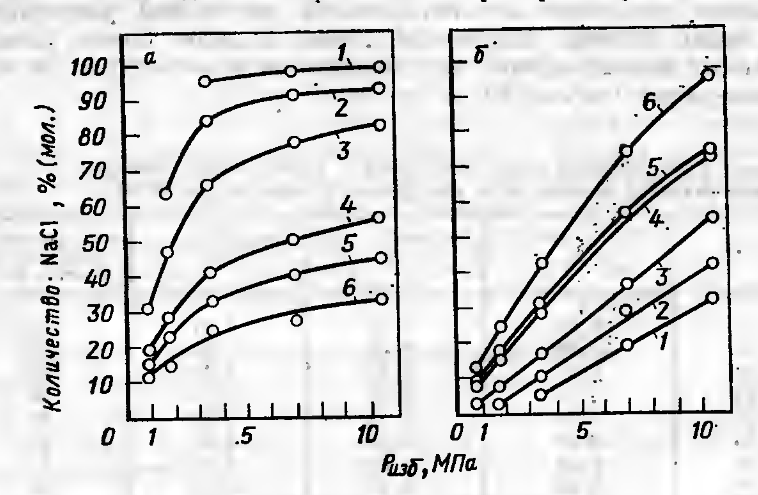


Рис. 2.31. Влияние рабочего давления на разделительные характеристики и проницаемость различных пленок (*1—6*). Тип пленок — АЦ NRC-18; система 0,5 *М* $NaCl—H_2O$; скорость потока — 15 л/ч [138]

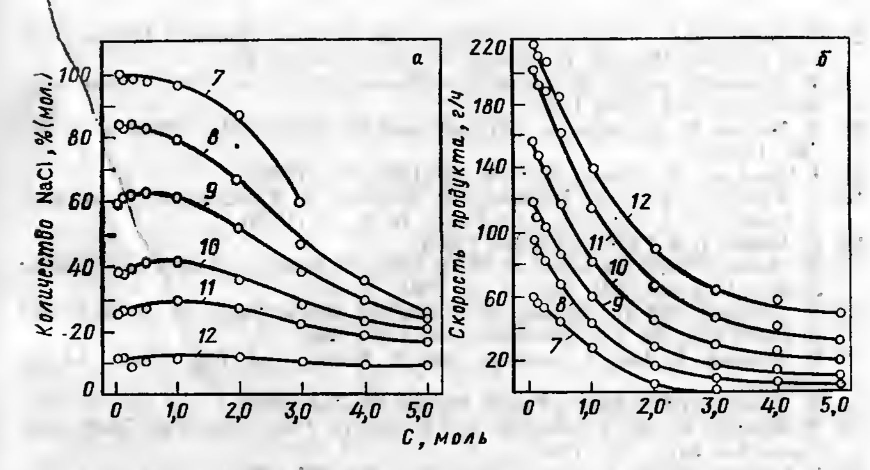


Рис. 2.32. Влияние концентрации соли в питании на разделительные характеристики и проницаемость различных пленок (*7—12*). Тип пленок АЦ NRC-18; система $NaCl—H_2O$; скорость потока — 15 л/ч; избыточное рабочее давление — 10,35 МПа [138]

номичность гиперфильтрации. Это сказывается и в прямом влиянии на проницаемость и селективность (рис. 2.32), и косвенно — на степени регенерации питающего раствора.

Библиографический список

1. A. Fick, *Pogg. Ann.*, **94**, 59 (1855).
2. J. H. van't Hoff, *Z. Phys. Chem.*, **4**, 129 (1889).
3. G. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 107 (1957).
4. M. Marel, Y. Aiakawa, and B. Proctore, *Mod. Packaging*, 28, (8), 213 (1955).
5. D. Davis, *Paper Trade J.*, **123**(9), 33 (1946).
6. A. Lancock and B. Proctor, *TAPPI*, **35**, 241 (1952).
7. D. Brubaker and K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1465 (1953).
8. H. Todd, *Mod. Packaging*, **17**(4), 124 (1944).
9. D. Brubaker and K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1148 (1953).
10. C. Rogers, J. Meyer, V. Stannett, and M. Szwarc, *TAPPI*, **39**, 737 (1956).
11. H. Daynes, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **97A**, 286 (1920).
12. R. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 628 (1939).
13. A. Michaels and R. Parker, Jr., *J. Polym. Sci.*, **41**, 83 (1959).
14. A. Myers, C. Rogers, V. Stannett, and M. Szwarc, *Mod. Plastics*, **34**(9), 157 (1957).
15. G. van Amerogen, *J. Appl. Phys.*, **17**, 978 (1946).
16. A. Michaels, and R. Parker, Jr., *J. Polym. Sci.*, **41**, 83 (1959).
17. C. Klute, *J. Polymer. Sci.*, **41**, 307 (1959).
18. C. Klute, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 340 (1959).
19. A. Michaels and H. Bixler, *J. Polym. Sci.*, **50**, 393 (1961).
20. A. Michaels, W. Vieth, and J. Barrie, *J. Appl. Phys.*, **34**, 13 (1963).
21. A. Michaels and H. Bixler, *J. Polym. Sci.*, **50**, 413 (1961).
22. A. Michaels, H. Bixler, and H. Fein, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3165 (1964).
23. R. Baddour, A. Michaels, H. Bixler, R. de Filippi, and J. Barrie, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 897 (1964).

24. H. Bixler and A. Michaels, American Institute of Chemical Engineering, 53rd National Meeting, Pittsburgh, PA, May 17—20, 1964.
25. W. Krewinghaus, Sc. D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, April 1966.
26. A. Meyers, V. Tammela, V. Stannett, and M. Szwarc, *Mod. Plastics*, 37(6), 139 (1960).
27. J. Henis and M. Tripodi, *Science*, **220**(4592), 11 (1983).
28. L. Pilato, L. Litz, B. Harectay, R. Osborne, A. Farnham, J. Kawakami, P. Fritze, and J. McGrath, *ACS Prepr.*, **16**(2), 42 (1975).
29. H. Hoehn, U.S. Patent 3,822,202 (1974).
30. W. Koros, Paper presented at 187th National Meeting, American Chemical Society, St. Louis, MO, April 9—14, 1984.
31. V. Stannett and H. Yasuda, in *Crystalline Olefin Polymers*, R. Raff and K. Doak, Eds., Pt. 2, Interscience, New York, 1965.
32. R. Binning, R. Lee, J. Jennings, and E. Martin, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45 (1961).
33. R. Binning and F. James, *Petrol. Refiner*, **37**, 214 (1958).
34. R. Binning, R. Lee, J. Jennings, and E. Martin, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.* 3(1), 131 (1958).
35. V. Stannett and H. Yasuda, *J. Polym. Sci. B* **1**, 289 (1963).
36. R. Kokes and F. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6142 (1953).
37. E. Steigelmann and R. Hughes, U.S. Patent 4,047,908 (1977).
38. I. Cabasso, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 319 (1983).
39. R. Lacey, in *Industrial Processing with Membranes*, R. Lacey and S. Loeb, Eds., Chap. 1 Wiley-Interscience, New York, 1972.
40. W. Pauli, *Biochem. Z.*, **152**, 355 (1924).
41. K. Spiegler, *Principles of Desalination*, Academic, New York, 1966.
42. T. Nishiwaki, Reference 39, Chap. 6.
43. J. Zang, Paper presented at the Membrane Processes for Industry Symposium, sponsored by Southern Research Institute, Birmingham, AL, May 19—20, 1966.
44. P. Kollsman, U.S. Patent 3,025,227 (March 13, 1962).
45. M. Baizer, *Tetrahedron Lett.*, **15**, 973 (1963).
46. F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.
47. P. Mazur and J. Overbeck, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **70**, 83 (1951).
48. J. Overbeck, *J. Colloid Sci.*, 8, 420 (1953).
49. A. Stavermann, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 176 (1952).
50. E. Wiebenga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **65**, 273 (1946).
51. T. Teorell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **33**, 282 (1935).
52. K. Meyer and J. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649 (1936).
53. E. Erickson, *Kgl. Lantbrucks-Högskol. Ann.*, **16**, 420 (1949).
56. R. Keynes, *J. Physiol.*, **114**, 119 (1951).
57. J. Kobatake, *Brusseiron Kenkyn*, 84, 35 (1955); **87**, 58 (1955); CA **49**, 12918 (1955).
58. P. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **56**, 775 (1952).
59. J. Lorimer, E. Boterenbrood, and J. Hermans, *Disc. Faraday Soc.*, **21**, 141 (1956).
60. D. Mackay and P. Meares, *Kolloid Z.*, **167**, 37 (1959).
61. D. Mackay and P. Meares, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1221 (1959).
62. D. Mackay and P. Meares, *Kolloid Z.*, **171**, 139 (1960).
63. J. Mackie and P. Meares, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **232**, 498, 510 (1955).
64. J. Mackie and P. Meares, *Disc. Faraday Soc.*, 21, 11 (1956).
65. P. Meares and H. Ussing, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 142 (1959).
66. G. Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2883 (1953).
67. R. Schlögl, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **1**, 305 (1954).
68. R. Schlögl, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **3**, 73 (1955).
69. R. Schlögl and U. Schödel, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **5**, 372 (1955).
70. G. Schmid, *Z. Elektrochem.*, **54**, 424 (1950).
71. K. Spiegler, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1409 (1958).

72. H. Davson and J. Danielli, *The Permeability of Natural Membranes*, Chap 21 and Appendix A, Cambridge University Press, New York, 1943.
73. K. Laidler and K. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **17**, 851 (1949).
74. W. Katz and N. Rosenberg, U.S. Patent 2,694,680 (1954).
75. K. Sollner, *Z. Elektrochem.*, **36**, 234 (1930).
76. K. Sollner and A. Grollman, *Z. Elektrochem.*, **83**, 274 (1932).
77. A. Peers, *Disc. Faraday Soc.*, **21**, 124 (1956).
78. O. Kedem, J. Cohen, A. Warshawsky, and N. Kahana, *Desalination*, **46**, 291 (1983).
79. R. Kilburn, *Florida State Hort. Soc. Proc.*, **73**, 216 (1960).
80. R. Smith, C. Hicks, and R. Mosky, Conference on Convenience Foods and Dehydration, Philadelphia, PA, 1964.
81. J. Zang, R. Mosky, and R. Smith, Paper presented at the 57th National Meeting, American Institute of Chemical Engineering, Minneapolis, MN, Sept. 1965.
82. J.-G. Helmcke, *Kolloid Z.*, **135**, 29 (1954).
83. D. Pall and E. Kirnbauer, "Bacterial Removal Prediction in Membrane Filters", paper presented at the 52nd Colloid & Surface Science Symposium, University of Tennessee, Knoxville, TN, 1978.
84. H. Bechold, *Z. Phys. Chem.*, **64**, 328 (1908).
85. M. Cantor, *Ann. Phys. (Newfoundland)*, **47**, 399 (1892).
86. H. Bechold, M. Schlesinger, and K. Silbereisen, *Kolloid Z.*, **55**, 172 (1931).
87. H. Knöll, *Kolloid Z.*, **86**, 1 (1939).
88. H. Knöll, *Kolloid Z.*, **90**, 189 (1940).
89. H. Knöll, *Zentr. Bakteriol. Abt. I*, **143**, 479 (1939).
90. E. Honold and E. Skau, *Science*, **120**, 805 (1954).
91. H. Thiele and K. Hallich, *Kolloid Z.*, **163**, 115 (1959).
92. F. Erbe, *Kolloid Z.*, **59**, 32, 195 (1932).
93. W. Elford and D. Ferry, *Biochem. J.*, 28, 650 (1934).
94. F. Erbe, *Kolloid Z.*, **63**, 277 (1933).
95. P. Grabar and J. Niktine, *J. Chim. Phys.*, **33**, 50 (1936).
96. C. Badenhop, A. Spann, and T. Meltzer, in *Membrane Science and Technology*, J. Flinn, Ed. Plenum, New York, 1970.
97. R. Kesting, A. Murray, K. Jackson, and J. Newman, *Pharm. Technol.*, **5**(5), 52 (1981).
98. K. Sladek and T. Leahy, *Proc. Second World Cong. Chem. Eng. (Montreal)*, 4, 158 (1981).
99. J. Ferry, *Chem. Rev.*, 18, 373 (1936).
100. S. Tuwiner, *Diffusion and Membrane Technology*, Reinhold, New York, 1962.
101. E. Manegold and R. Hofmann, *Kolloid Z.*, **52**, 19 (1980).
102. L. Zeman, personal communication (1984).
103. A. Michaels, in *Ultrafiltration Membranes and Applications*, A. Cooper, Ed., Plenum, New York, 1980.
104. K. Chan, T. Matsuura, and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **21**, 605 (1982).
105. B. Breslau, A. Testa, B. Milnes, and G. Medjanis, cited in Reference 103, p. 109.
106. S. Loeb and S. Sourirajan, UCLA Engineering Report 60—60 (1960).
107. S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2**(1), 51 (1963).
108. K. Lonsdale, U. Merten, and R. Riley, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1341 (1965).
109. W. Harkins and H. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2083 (1925).
110. J. McBain and R. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3534 (1929).
111. A. Goard, *J. Chem. Soc.*, **127**, 2451 (1925).
112. J. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848 (1917).
113. E. Glueckauf and D. Sammon, *Proc. Third Int. Symp. Fresh Water from the Sea (Dubrovnik)*, 2, 397 (1970).
114. K. Chan, L. Tinghui, T. Matsuura, and S. Sourirajan (to be published).
115. C. Bean, OSW Research & Development Progress Report 465 (1969).

116. N. Yu., G. Dytnerskii, G. Polyakov, and L. Lukavyi, *Theor. Found. Chem. Eng.*, 6(4), 565 (1972), Publication Consultants Bureau, New York, May 1973.
117. G. Eisenman, *Biophys. J.*, 2, 259 (1962).
118. R. Schultz and S. Asunmaa, *Recent Progr. Surface Sci.*, 3, 293 (1971).
119. C. Reid and E. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 133 (1959).
120. R. Kesting, A. Vincent, and M. Barsh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2063 (1965).
121. P. Carman, *Disc. Faraday Soc.*, 3, 72 (1948).
122. A. Vincent, cited in *Saline Water Conversion Rept. for 1965*, p. 36, GPO, Washington, D.C.
123. A. Vincent, M. Barsh, and R. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2363 (1965).
124. C. W. Saltonstall, personal communication.
125. T. Sherwood, P. Brian, and R. Fisher, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6(1), 2 (1967).
126. L. Applegate and C. Antonson, in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
127. R. Kesting, K. Jackson, and J. Newman, *Proc. Fifth Int. Symp. Fresh Water from the Sea*, 4, 78 (1976).
128. R. Kesting, J. Newman, K. Nam, and J. Ditter, *Desalination*, 46, 343 (1983).
129. J. Glater and M. Zachariah, 188th National ACS Meeting, Philadelphia, PA, August 26—31, 1984.
130. P. Brian, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4, 439 (1965).
131. T. Sherwood, C. Tien, and D. Zeh, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4, 113 (1965).
132. W. Gill, C. Tien, and D. Zeh, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 367 (1966).
133. L. Dresner, ORNL Report 3621 to OSW (1964).
134. H. Prengle, cited in Reference 122, p. 16.
135. G. Choppin, cited in Reference 122, p. 15.
136. W. Drost-Hansen, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 125(2), 471 (1965).
137. P. Harriot and D. Michelson, OSW Research & Development Report 330 (April 1968).
138. S. Sourirajan and T. Govindan, Paper presented at the First International Symposium on Water Desalination, Washington, D.C., October 3—9, 1965.

ГЛАВА 3

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАН

Все мембраны по своей природе являются полупроницаемыми барьерами. Условно области применения мембран делят на процессы разделения, где само разделение является основной целью их проведения, и процессы, в которых разделение является вспомогательной операцией, а конечной целью может быть анализ вещества. В некоторых случаях мембраны, разработанные для использования в разделительных процессах, с небольшими изменениями или вообще без модификации могут использоваться и для других целей. Иногда мембраны разрабатывают специально для решения определенных задач. Следует отметить, что по прогнозу специалистов эта развивающаяся область мембранологии по экономической значимости превзойдет в ближайшие годы использование мембран для процессов разделения.

3.1. СЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Селективные мембранные электроды представляют собой устройства, в которых при воздействии химических веществ происходит перемещение электрического заряда. Электроды могут рассматриваться как половина концентрационной ячейки, в которой селективная мембрана отделяет их от анализируемого раствора. Измеряемый потенциал генерируется за счет разности концентраций (активностей) на противоположных сторонах мембраны. Если концентрации (активности) химических веществ принять за m_1 и m_2, то они будут иметь эдс (электродвижущие силы) соответственно E_1 и E_2. Электродвижущую силу ячейки E можно выразить уравнением:

$$E = E_1 - E_2,$$

где $E_1 = E^0 - (2RT/F)\ln a_1$, $E_2 = E^0 - (2RT/F)\ln a_2$, и, следовательно, $E = (2RT/F)\ln(a_2/a_1)$.

Диффундирующие химические вещества по своей природе могут быть газообразными или даже неионными. Необходимо только, чтобы вещества принимали участие в равновесной реакции, приводящей к образованию иона, который может быть непосредственно измерен ионоселективным электродом. Сама мембрана может быть изготовлена из любого материала: стекла; кристаллического твердого вещества; смесей мелкораздробленных твердых кристаллических веществ и полимерных пленкообразователей; микропористого твердого вещества; жидкости в микропористом твердом веществе; электроактивных соединений в пластифицированных полимерах и энзимов, иммобилизованных в микропористом твердом теле.

Принцип действия газочувствительных электродов основан на том, что газы могут участвовать в равновесных реакциях, в ходе которых они превращаются в ионы (табл. 3.1).

Поскольку проницаемость газов через пленки обычно низка, наряду с плотными пленками исследовались и микропористые (табл. 3.2).

Микропористые мембраны не должны смачиваться водной фазой, для того чтобы диффундирующие вещества могли проникать через них как газ. Такие гидрофобные микрофильтрационные воздушно-щелевые мембраны применяются также в качестве стерилизующих вентиляционных воздушных фильтров. Из приведенных в табл. 3.2 данных отчетливо видно преимущество воздушно-щелевых мембран по сравнению с гомогенными толстыми плотными пленками (в 10 000 раз). Однако, поскольку даже гидрофобные воздушно-щелевые мембраны в конце концов будут намокать, дальнейшее рассмотрение будет про-

Таблица 3.1. Возможные равновесные реакции, протекающие в газочувствительных электродах [1]

Диффундирующее вещество	Равновесная реакция	Чувствительный электрод
NH_3	$NH_3+H_2O \rightleftarrows NH_4^++OH^-$	H^+
	$xNH_3+M^{n+} \rightleftarrows M(NH_3)_x^{n+}$	M=Ag^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}
SO_2	$SO_2+H_2O \rightleftarrows H^++HSO_3^-$	H^+
NO_2	$2NO_2+H_2O \rightleftarrows NO_3^-+NO_2^-+2H^+$	H^+, NO_3^-
H_2S	$H_2S+H_2O \rightleftarrows HS^-+H^+$	S^{2-}
HCN	$Ag(CN)_2^- \rightleftarrows Ag^++2CN^-$	Ag^+
HF.	$HF \rightleftarrows H^++F^-$	F^-
	$FeF_x^{2-x} \rightleftarrows FeF_y^{3-y}+(x-y)F^-$	Pt (редокс)
HOAc	$HOAc \rightleftarrows H^++OAc^-$	H^+
Cl_2	$Cl_2+H_2O \rightleftarrows 2H^++ClO^-+Cl^-$	H^+, Cl^-
CO_2	$CO_2+H_2O \rightleftarrows H^++HCO_3^-$	H^+
X_2	$X_2+H_2O \rightleftarrows 2H^++XO^-+X^-$	X=Cl^-, Br^-

ведено на примере асимметричных мембран, используемых в настоящее время для промышленного разделения газов (см. гл. 2).

Характеристики газочувствительных электродов приведены в табл. 3.3.

Конструкция электродов, в которых используются воздушно-щелевые мембраны, показана на рис. 3.1.

Наиболее низким пределом измерения является концентрация, созданная электродом в растворе с нулевой концентрацией по прошествии 5 мин, выдержанном предварительно в растворе с концентрацией 10^{-2} *M* анализируемого газа. При лабораторных испытаниях значения должны достигать 99% от конечных показаний прибора за 2—3 мин при 10-кратном повышении концентрации анализируемых веществ. Временные характеристики отклика имеют меньшее значение при непрерывном контроле. В таких случаях допустимо отставание времени отклика вплоть до 30 мин. В табл. 3.3 приведены значения изменения потенциала при 10-кратном увеличении газовой концентрации при 29 °С в пределах области, в которой электрод является нернстовским. Несмотря на то, что значение *kD* для воды ниже, чем для большинства газов, вследствие ее высокой концентрации (≈55 *M*), пары воды препятствуют работе электрода. Если при прохождении воды происходит разбавление внутреннего электролита, то изменяются параметры в уравнении, что приводит к потере электродом стабильности и дрейфу. Оптимальное использование электрода возможно лишь при согласовании осмотических свойств образца электролита и уменьшении разности температур между электродом и образцом.

Таблица 3.2. Коэффициенты диффузии и пропорциональности диоксида углерода и кислорода для различных мембран [1]

Газ	Воздух		Силиконовая резина		Полиэтилен низкой плотности	
	D, см²/с	*k*	*D*, см²/с	*k*	*D*, см²/с	*k*
CO_2	$1{,}3\cdot10^{-1}$	1,2	$1{,}1\cdot10^{5}$	2,6	$8\cdot10^{-7}$	$4{,}8\cdot10^{-1}$
O_2	$1{,}8\cdot10^{-1}$	32	$1{,}6\cdot10^{-5}$	9,9	$9\cdot10^{-7}$	$2{,}2\cdot10^{-1}$

Таблица 3.3. Некоторые характеристики газочувствительных электродов [1]

Анализируемое вещество	Сенсор	Внутренний электролит	Нижний предел измерения (*M*)	Наклон	Условия получения образца	Вредные примеси	Применение
CO_2	H^+	0,01 *M* $NaHCO_3$	$\approx10^{-5}$	+60	pH<4	—	Кровь, ферментационные баки
NH_3	H^+	0,01 *M* NH_4Cl	$\approx10^{-6}$	—60	pH>11	Летучие амины	Почва, вода
Et_2NH	H^+	0,1 *M* Et_2NH_2Cl	$\approx10^{-5}$	—60	pH>11	NH_3	Летучий слабоосновный электрод
SO_2	H^+	0,01 *M* $NaHSO_3$	$\approx10^{-5}$	+60	HSO_4 (буфер)	Cl_2, NO_2, N_2H_4	Дымовые газы, продукты питания, сера в топливе
NO_2	H^+	0,02 *M* $NaNO_2$	$\approx5\cdot10^{-7}$	+60	Цитратный буфер	SO_2, CrO_4^{2-}	Дымовые газы, окружающий воздух (после очистки), нитриты в продуктах питания
H_2S	S^{2-}	Цитратный буфер (pH 5)	$\approx10^{-8}$	—30	pH<5	O_2 (к образцу должна быть добавлена аскорбиновая кислота)	Ферментация, анаэробная грязь превращенных в мякоть напитков
HCN	Ag^+	$KAg(CN)_2$	$\approx10^{-7}$	—120	pH<7	H_2S (добавить Pb^{2+})	Плакирующие ванны и отбросы
HF	F^-	1 *M* H^+	$\approx10^{-3}$	—60	pH<2		Травящие ванны, протрава стали
HOAc	H^+	0,1 *M* NaOAc	$\approx10^{-4}$	+60	pH<2		Летучий слабокислотный электрод
Cl_2	Cl^-	HSO_4 (буфер)	$5\cdot10^{-8}$	—60	pH<2		Отбеливание

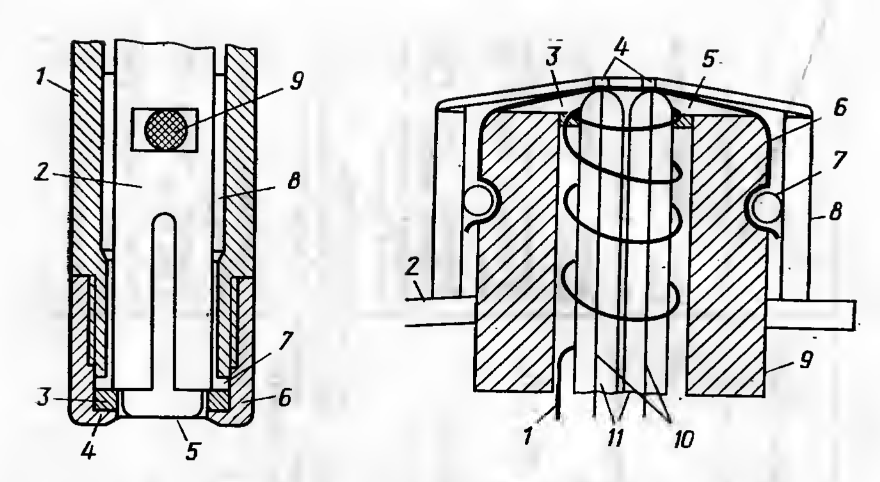


Рис. 3.1. Конструкция газочувствительного электрода фирмы «Орион» [1]:

1 — корпус; *2* — внутренний каркас; *3* — прокладка; *4* — чувствительный электрод; *5* — мембрана; *6* — нижняя крышка; *7* — кольцо; *8* — внутренний электролит; *9* — эталонный электрод

Рис. 3.2. Энзимный электрод с двойным катодом [4]:

1 — анод (Ag); *2* — найлоновая сетка, импрегнированная силиконовой резиной; *3* — эпоксидная изоляция; *4* — отверстие для энзимного геля; *5* — раствор электролита; *6* — пластиковая мембрана; *7* — резиновое кольцо; *8* — пластиковый колпачок; *9* — стеклянный корпус; *10* — стеклянные капиллярные трубки; *11* — катоды (Pt)

В настоящее время имеются различные типы ионоселективных электродов на основе полимерных мембран: гетерогенные мембраны, в которых мелкораздробленные соли, например Ag_2S и AgSCN, смешиваются с пленкообразователем (полиэтиленом) и затем спрессовываются и спекаются [2]; иономеры, которые содержат фиксированные катионные и анионные группы; пластифицированные полимеры, содержащие высокоселективные электроактивные соединения, например валиномицин [3]. Последние являются мембранами с облегченным транспортом в жидкости, содержащейся внутри мембраны (см. гл. 9).

K^+-ионоселективная мембрана на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластификатора — диоктилфталата (ДОФ) или диоктиладипата (ДОА) и электроактивного соединения валиномицина является характерным примером ионоселективных мембран [3]. Валиномицин по структуре представляет собой цилиндр диаметром 15 Å и высотой 12 Å. Полярные группы в нем ориентированы к центру молекулы, где они задерживаются ионами K^+, а липофильные группы повернуты наружу. Валиномицин образует комплексы с ионами щелочных металлов в порядке уменьшения стабильности: $Rb^+ > K^+ \gg Na^+ > Li^+$. Он в 10 000 раз более селективен по отношению к K^+, чем к Na^+. Поливинилхлорид является полимером с довольно высокой T_c (≈81 °C), но может пластифицироваться до T_c ниже комнатной температуры при добавлении таких соединений, как ДОФ или ДОА. С валиномицином совместимы и поливинилхлорид, и пластификатор. Для приготовления мембраны на основе ПВХ пластификатор и валиномицин растворяют в ТГФ (тетрагидрофуране), раствор отливают и испаряют досуха. Полученная мембрана представляет собой разбухший гель, содержащий подвижный раствор валиномицина в пластификаторе. Все компоненты совместимы, гидрофобны и нелетучи и, следовательно, не склонны к выделению или выщелачиванию водой. Селективность по отношению к ионам кальция достигается добавлением диоктилфенилфосфоната или трибутилфосфата, которые играют роль и пластификаторов, и электроактивных материалов.

При погружении электродов в исследуемый раствор специфические ионы образуют комплекс с электроактивным соединением на границе раздела мембрана — раствор. Этот комплекс затем проходит через мембрану вперед-назад между полимерными цепями, подвижность которых возрастает в присутствии пластификатора.

Неионные растворенные вещества также могут анализироваться при помощи селективных электродов. Наиболее просто это осуществляется посредством конверсии растворенного вещества в ионную форму при воздействии фермента. Например, глюкоза может быть превращена в глюконовую кислоту при добавлении глюкозооксидазы:

$$\text{Глюкоза} + O_2 \longrightarrow \text{Глюконовая кислота} + H_2O_2.$$

В том случае, когда кислород присутствует в избытке, но не лимитирует скорость реакции, а концентрация глюкозы значительно ниже кажущейся K_m для иммобилизованной глюкозооксидазы, имеется линейное соотношение между концентрацией глюкозы и уменьшением давления кислорода [4]. Концентрация глюкозы в этом случае определяется амперометрическим измерением убыли кислорода. Для измерения потребления кислорода глюкозой используется двойной (дифференциальный) электрод (рис. 3.2). Такая конструкция позволяет гасить фоновый шум, обусловленный присутствием посторонних веществ и потреблением O_2, не связанным с окислением глюкозы. Энзим иммобилизуется внутри мембраны простым приемом, заключающимся в полимеризации акриламида и N,N'-метилен-бис-акриламида в растворе, в котором содержится и фермент. Весь процесс осуществляется в пространстве, измеряемом микрометрами.

Отверстия диаметром около 30 мкм в непроницаемой защите, которая разделяет раствор глюкозы от Pt-катода, заполняются капельками раствора мономер — энзим. Затем проходит полимеризация в бескислородной атмосфере. Природа полимерной матрицы существенно влияет на стабильность и продуктивность фермента. Глюкозооксидаза иммобилизуется также внутри ацетатцеллюлозной мембраны непосредственно на платиновом конце O_2-электрода [5]. Подход, альтернативный определению глюкозы амперометрическим измерением потребления кислорода, заключается в превращении глюкозы в молочную кислоту, концентрация которой может быть определена pH-электродами. Обычная зубная бляшка может обеспечить энзимами бактериальные электроды, которые реагируют на гексозы и пентозы [6].

3.2. КОЛЛЕКТОРНЫЕ МЕМБРАНЫ

Можно назвать множество примеров использования микрофильтрационных мембран в качестве фильтров для сбора частиц, подвергаемых затем анализу: сбор бактерий для прямого подсчета с помощью микроскопа в прошедшем свете; подсчет частиц в напитках; подсчет фитопланктона; измерение и подсчет инертных частиц; подсчет асбестовых волокон, раковых клеток, адсорбция и элюирование вирусов и подсчет жизнеспособных водопереносимых бактерий [7]. Электрофорез является электрически управляемым процессом, в котором белковые фракции разделяются либо в микропористых ацетатцеллюлозных гелях [8], либо в ультрапористых агаровых или полиамидных гелях. Активному возбуждению гибридизации нуклеиновой кислоты помогает способность нитрата целлюлозы сильно сорбировать ДНК, поэтому и ДНК : ДНК-, и ДНК : РНК-гибридизации могут быть осуществлены на мембранном фильтре [7].

Большинство из указанных выше примеров основаны на том, что бо́льшая часть частиц, выделяющихся из газового или жидкостного потока фильтрацией, отлагается вблизи или на поверхности мембраны. Эти частицы могут быть проанализированы методом микроскопии или другим методом. Для этой цели может быть использован микрофильтр любого типа в том случае, когда весь поток пропускается через мембрану. Однако при движении потока в плоскости, параллельной поверхности (как при электрофорезе), применимы только высокопористые фильтры, состоящие из открытых ячеек.

Для проведения исследования частиц на поверхности мембраны микроскопией в прошедшем свете требуется, чтобы мембраны были прозрачны по отношению к видимому свету. Ядерные мембраны (см. гл. 8) в основном являются плотными пленками с редкими цилиндрическими порами, и требование прозрачности для такой мембраны выполняется. Для непрозрачных фильтров, таких как ацетатцеллюлозные фазоинверсионные мембраны, применимы две методики придания мембранам прозрачности. Первая из них заключается в погружении сухой мембраны в жидкость с таким же показателем преломления, как и у мембранного полимера (около 1,5).

Вторая методика основана на проведении процесса осветления, при котором мембрана уплотняется погружением в раствор, содержащий относительно летучий нерастворитель, например этанол, и относительно нелетучий растворитель, например циклогексан. Вследствие высокой концентрации нерастворителя осветляющий раствор не будет воздействовать на мембрану сразу же при погружении. Однако по мере того как происходит испарение, среда, в которую погружают мембрану, все более обогащается растворителем из-за потери летучего нерастворителя. За счет пластикации и приложенной нагрузки уменьшается пористость мембраны и достигается ее прозрачность. Эта методика широко используется при электрофорезе на ацетатцеллюлозных фильтрах [8]. Далее (в гл. 7) будет отмечено, что осветляющий раствор является противоположностью растворяющей системы, используемой в процессе сухого формования микропористых мембран, в котором применяются летучие растворители и менее летучие нерастворители.

Прн прямом подсчете бактернй под мнкроскопом получают значения, во много раз превышающие чнсло жнзнеспособных бактерий, поэтому целесообразно для этой цели нспользовать мембраны. В этом случае бактерни фнксируются формалином н окрашиваются эритрозином. Определенне жнзнеспособностн является тестом на качество воды, основанным на прнсутствнн в ней жнзнеспособных индикаторных микроорганизмов (Escherichia coli) [7]. Колонии выращиваются из отдельных бактерий, ее образующих (ЕОК).

Определенный объем исследуемой воды пропускается через фильтр на основе смешанных эфиров целлюлозы с размером отверстий 0,45 мкм, улавливающий любые жизнеспособные бактерии под мембраной или на ее поверхности, которая является смежной с питающим раствором [9]. Затем фильтр переносится таким образом, чтобы нижняя сторона мембраны была обращена к куску промокательной бумаги, пропитанному жидкой питательной средой. За счет капиллярных сил растительная среда переносится на верхнюю сторону мембранного фильтра. Инкубацией при 37° С в питательной среде удается вырастить каждую жизнеспособную бактерию в колонии бактерий, обнаруживаемых даже невооруженным глазом. Методика с использованием мембранного фильтра гораздо менее громоздка, чем применявшаяся ранее методика с применением намазанной агаром пластинки, которая наряду с методом наиболее вероятного числа (НВЧ) все еще применяется для определения первичных стандартов, с которыми сравниваются результаты, полученные с помощью мембран [10].

Мембранные фильтры, используемые для определения жизнеспособности, могут сильно различаться между собой. Например, степень анизотропии, или негомогенности, по толщине мембраны (см. гл. 7) сильно влияет на общий результат определения жизнеспособности [11, 12]. Существование больших пор и ячеек на мембранной поверхности и под ней, на которой собираются бактерии, приводит к повышению объема питательной среды, что обусловливает увеличение способности каждой бактерии к выживанию и перерастанию в колонию. Это явление Сладеком [11] названо «вскармливанием». Даже незначительные различия в природе бактерий, растительной среде, агентах, пропитывающих фильтр, могут также сильно влиять на характеристики колоний (однородность, форма, размер), на фоновый цвет самой мембраны и на конечный результат определения.

Несмотря на то что невозможно назвать один какой-нибудь мембранный фильтр, лишенный недостатков, все же следует отметить, что применение высокоанизотропных фильтров дает возможность достичь наиболее близкого соответствия между значениями, полученными с их помощью и с помощью исходных стандартных методик [7]. Кроме того, поскольку анизотропные фильтры гораздо меньше загрязняются, чем изотропные, их следует всегда применять в тех случаях, когда используются мутные питающие среды.

Вирусы, имеющие размер, намного меньший, чем размер бактерий, создают более низкие концентрации в анализируемой воде и будут свободно проходить через микрофильтры, если последние не обработаны кислотой или другими реагентами, вводящими положительный заряд на поверхность фильтра. При таких условиях отрицательно заряженные вирусные частицы будут адсорбироваться на микрофильтре [7]. Последующее вымывание вирусов достигается за счет увеличения pH, что способствует уменьшению взаимодействия в системе вирус — мембрана. Положительные поверхностные заряды обусловливают сорбцию пирогенов, возбуждающих лихорадку эндотоксинов фрагментов стенок бактериальной клетки. Однако необходимо иметь в виду, что поверхностные заряды могут быть быстро нейтрализованы любым противоположно заряженным растворенным веществом или суспендированной частицей. Как только нейтрализующая частица вступает в контакт с заряженным участком, он теряет способность селективно сорбировать за-

грязнения, и в этом случае удерживание или пропускание частиц будет зависеть только от пространственных характеристик пермеата и мембраны [13].

Рекомбинационная ДНК-технология (генная инженерия) значительно упростилась за счет того, что нитратцеллюлозные и найлоновые фильтры селективно связывают денатурированные ДНК и РНК/ДНК-гибриды, пропуская в то же время свободную РНК [7]. Нитратцеллюлозные фильтры связывают до 50—80 мкг/см² одионитевой ДНК; в то время как фильтр на основе ацетата целлюлозы — только около 1 мкг/см².

Джиллеспи и Шпигельман [14] разработали методику проведения гибридизации ДНК:ДНК и ДНК:РНК-типов непосредственно на нитратцеллюлозном фильтре. В обоих случаях однонитевая ДНК фильтровалась на нитратцеллюлозных мембранах (размер отверстий — 0,45 мкм) и фиксировалась горячей сушкой при 80 °С в течение 2 ч. На этом этапе ДНК:ДНК-мембраны обрабатывали реагентом Денхардта [15], разбавленным раствором *ficoll*, поливинилпирролидоном и сывороткой бычьего альбумина, который препятствует накоплению ДНК, связывая участки на нитрате целлюлозы. В этих условиях, когда радиоактивной однонитевой ДНК представляется возможность контактировать с мембраной, она будет соединяться только с ДНК, которая была предварительно связана с мембраной. Мембрану промывают для того, чтобы выделить любую несвязанную ДНК, и затем помещают в сцинтилляционный счетчик. В случае проведения ДНК:РНК-гибридизации реагент Денхардта не требуется. После добавления радиоактивной РНК избыток РНК удаляется обработкой рибонуклеазой.

В рекомбинационной ДНК-технологии фрагменты нуклеиновых кислот, вырабатываемых при обработке двухнитевой ДНК ограниченными эндонуклеазами, выделяются электрофоретически на агаровых или полиакриламидных гелях. Окрашиванием этидиумбромидом добиваются того, что выделенные ленты становятся видимыми. Затем ДНК денатурируется обработкой щелочью и помещается в буферный раствор. Ленты ДНК переносят на нитратцеллюлозные мембраны тампоном по методике, называемой «Сазеновским переносом» [16]. После окончания переноса и термофиксации нуклеиновых кислот процедура гибридизации выполняется, как описано выше.

Макромолекулы протеинов содержат фиксированные заряды и могут быть отделены друг от друга наложением электрического поля (электрофорез). Скорость миграции макромолекулы зависит от таких факторов, как суммарный заряд и молекулярная масса.

В средах, свободных от воздействия силы тяжести (например, в космосе) вследствие тепловых конвекционных потоков не происходит интенсивного перемешивания разделяемых макромолекул. В реальных условиях электрофорез следует проводить в открытоячеистой матрице для предотвращения конвекции.

В основном применяются матрицы двух типов: микропористые ацетатцеллюлозные мембраны, содержащие ячейки размером 1—2 мкм с поверхностными порами (0,35—0,45 мкм), и ультрапористые агаровые или полиакриламидные гели с ячейками размером 0,1 мкм и, соответственно, с малыми поверхностными порами [8]. Больший размер ячейки ацетатцеллюлозных мембран приводит к фракционированию белков, принцип кото-

рого основан на различии суммарных зарядов, что обусловливает выход небольшого числа фракций. Гораздо большее число фракций, получающихся при разделении в тонкопористых агаровых гелях, вероятно, обусловлено совместным действием эффекта просеивания и суммарного заряда.

Фракционирование путем электрофореза представляет собой суммарный результат действия многих факторов, некоторые из которых противоположны друг другу. При электроэндоосмосе присутствие фиксированных зарядов на мембраной или гелевой матрице может вызывать результирующий поток воды в направлении, противоположном направлению миграции белков. В зависимости от изоэлектрической точки данного белка и состава буферного раствора белок может быть нейтральным, чисто катионным или чисто анионным. Суммарный заряд белка будет определять скорость и направление его передвижения. Вследствие того, что электрофорез дает возможность разделять материалы биологического происхождения, представляющие интерес для биоинженерных исследований, можно прогнозировать, что эта область применения электрофореза будет развиваться самостоятельно, наряду с широким использованием указанного метода и для аналитических целей.

3.3. УСТРОЙСТВА ДЛЯ УПРАВЛЯЕМОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Одним из наиболее перспективных направлений применения мембран является использование устройств в качестве емкостей и дозаторов для управляемого выделения активных веществ — лекарств, ароматических веществ, инсектицидов, гербицидов и т. д. Разработано множество специальных устройств, обеспечивающих хранение и доставку таких веществ по назначению: пропитка ими специально сформированных микропористых твердых тел; монолитное капсулирование полимерных растворов или расплавов; установка источника активных веществ за дозирующим устройством; использование механических устройств или осмотических насосов. Дозирующие устройства представляют собой полупроницаемые мембраны либо отверстия в непроницаемой пленке.

Доступность создания микропористых твердых тел в виде пленки, прутка, трубки, литых форм, гранул или порошков с помощью термического фазоинверсионного процесса (см. гл. 7) позволила расширить сферу применения управляемого выделения веществ. Этот способ особенно перспективен при получении емкостей с жидкостью или веществом, склонным к разрушению при капсулировании с использованием расплавов или растворов полимеров. К его преимуществам можно отнести также то, что пористость и, следовательно, эффективная концентрация активных веществ выше, а характеристики пор и ячеек определены более точно, чем при использовании других методик.

В качестве примера может быть рассмотрено получение плит микропористого полимера (50×50×5 мм) литьем 20%-го раствора полипропилена в жирном диэтаноламине (ЖДЭА) при 210 °C в формы для охлаждения и затвердевания. Затем плиты экстрагировали ацетоном для удаления ЖДЭА [17]. Открытоячеистая структура с 80%-й пористостью состояла из пустот диаметром 1—30 мкм, взаимосвязанных порами диаметром от 0,1 до 10 мкм. Скорости поглощения метилнонилкетона (МНК) пористой плитой приведены ниже:

Время, мин	Концентрация г/г	Концентрация г/см²	Время, мин	Концентрация г/г	Концентрация г/см²
0	0,00	0,000	20	0,63	0,127
1	0,49	0,099	45	0,65	0,132
2	0,58	0,117	90	0,67	0,136
4	0,60	0,121	140	0,70	0,142
10	0,62	0,125	1080	0,79	0,160

По выделению МНК из микропористой полипропиленовой плиты при трех концентрациях пор установлено, что скорости испарения через плиту равны и постоянны до тех пор, пока не выделится примерно 70% МНК (рис. 3.3). Кривая зависимости продолжительности выделения половины количества МНК от давления паров, диметилфталата (ДМФ) и N-диэтил-*м*-толуамида (ДЭТА) показывает, что продолжительность выделения обратно пропорциональна давлению паров (рис. 3.4).

В предварительно сформированные микропористые твердые тела помимо чистых жидкостей могут также вводиться растворы твердых веществ [18]. Слабо перекрестно-сшитые (1,5% ДЭТА) микропористые гидрогели 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с пористостью 36% при 37 °C стабилизировались в водном растворе, содержащем соответственно 5, 10 и 20% трипеленамина хлоргидрата. После этого гидрогели высушивали в вакууме при 80 °C.

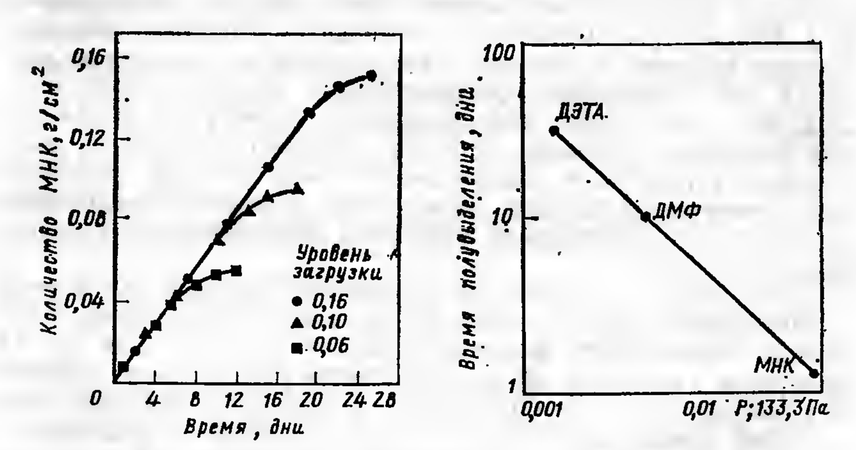


Рис. 3.3. Выделение МНК из пористой плиты при различных уровнях загрузки (г/см²):
● — 0,16; ▲ — 0,10; ■ — 0,06

Рис. 3.4. Соотношение между временем полувыделения и давлением паров вещества [17]

Ниже приведены данные загрузки лекарств в зависимости от концентрации раствора [18]:

Концентрация раствора, %	Загрузка*, % (масс.) в пересчете на сухое вещество
5,0	12,54
10,0	23,17
20,0	35,59

* Загрузку производили пропиткой поли-2-оксиэтилметакрилатных гелей различными водными растворами солянокислой соли трипеленамина.

Можно вводить также органорастворимые лекарства, но только при условии, что пористая матрица инертна по отношению к органическому растворителю.

В отличие от устройств для контролируемого выделения, содержащих жидкость, твердые вещества лучше всего капсулируются в так называемые монолитные устройства добавлением их в раствор или расплав полимера. В отдельных случаях твердое вещество совместимо с полимером в его жидкой фазе. Это отмечено для некоторых лекарств в твердом состоянии и стойких теплолюбивых энзимов. В таких случаях расплав или раствор экструдируется или отливается для получения монолитного твердого тела. Невыгодность этого подхода заключается в том, что допустимая загрузка сильно зависит от растворимости твердого вещества в расплаве или растворе. Кроме того, мелкозернистость и однородность дисперсии твердого вещества в полимерной матрице зависят от его совместимости с полимером (если используется расплав) и от совместимости твердого вещества, полимера и растворителя (если используется раствор). Применение твердого вещества иного вида или изменение его концентрации может вызвать необходимость альтернативного выбора полимеров и (или) растворителей. Несмотря на многие недостатки, этот способ находит применение из-за своей простоты.

В том случае, когда полимерная матрица биоразложима, хорошо переносится организмом и не выделяет токсичных продуктов разложения, она может применяться для создания имплантационного устройства для введения лекарств. Материалами для подобных матриц служат гомополимеры и сополимеры молочной [*dl*, *L*(+)] и гликолевой (*G*) кислот. Они растворяются в тетрагидрофуране, содержащем также гормональный стероид (*d*-норгестрел), и после отливки в пленки формируются в цилиндры толщиной 1,5 мм и длиной 3 см для подкожной имплантации [19]. Состав гомополимера и сополимера, молекулярные массы и дозировки гормона приведены в табл. 3.4.

Из гомополимера *L*(+)-молочной кислоты выделяли гормон при постоянной скорости около 4 мкг/(см²·сут), которая поддерживалась стабильно в течение 6 мес. с момента имплантации (рис. 3.5). Сополимеры из 75*dl*/25*G*; 75*L*(+)/25*G* и 90*dl*/10*G* оказались недостаточно стабильными. Полимеры 100*dl* и 50*dl*/50*L*(+) были подвергнуты дальнейшему изучению (рис. 3.6). Второй из приведенных выше полимеров характеризуется высокой молеку-

Таблица 3.4

Состав полимера, % (масс.)			M	Доля d-норгестрела в имплантанте (по массе)
dl-молочная кислота	L(+)-молочная кислота	гликолевая кислота		
75	—	25	56 000	27,5
75	—	25	78 000	27,5
—	75	25	56 000	50,0
90	—	10	59 000	50,0
50	50	—	145 000	20,0
50	50	—	240 000	20,0
100	—	—	69 000	50,0
100	—	—	135 000	20,0
—	100	—	260 000	20,0

лярной массой и невысоким содержанием гормонов. Биологическая стабильность увеличивалась при повышении молекулярной массы и уменьшении количества выделяющегося гормона, причем стабильность выше у высококристаллических полимеров. В работе [20] приведены данные исследования скорости гидролиза имплантированной системы на основе 90/10-сополимера $L(+)$-молочной и гликолевой кислот, полученные при использовании гельпроникающей хроматографии.

Ниже приведены данные по скорости деструкции 90/10-сополимера $[L(+)]$-молочной кислоты в организме обезьян [20]:

Время нахождения имплантанта в организме обезьян, дни*	$\overline{M}_w$
До имплантации	37 700
7	27 100
14	22 100
21	19 900
28	1800
54	18 200; 14 900

* Указано время нахождения в организме одной обезьяны; 54 дня — в организмах двух обезьян.

В том случае, когда термостойкость активного вещества высока и (или) диапазон плавления капсулируемого полимера низок, монолитное устройство для управляемого выделения можно получить соединением полимера и активного вещества в расплаве.

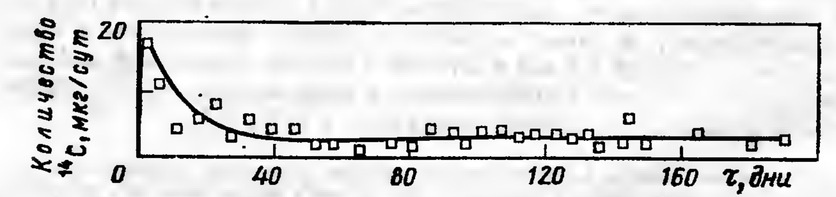


Рис. 3.5. Выведение ^{14}C из организма собаки с вживленным имплантантом из $100L$ (+)полимера с $\overline{M}_n$=260 000 и 20% d-норгестрела [19] (Площадь имплантанта — 5,0 см²)

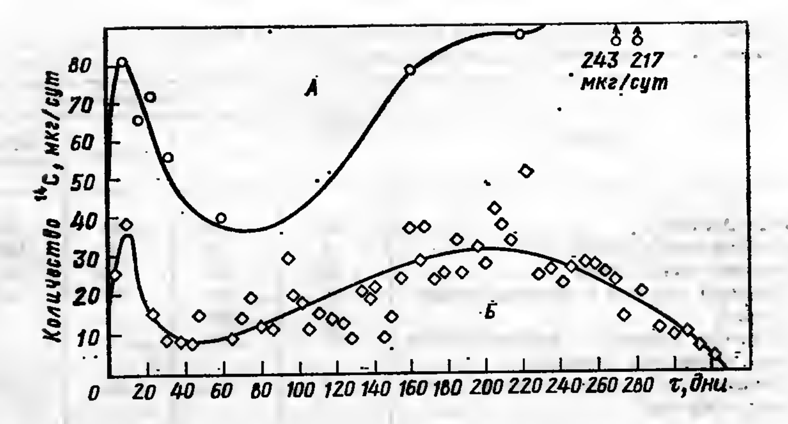


Рис. 3.6. Выделение ^{14}C из организма собаки с вживленным имплантантом из 50 *dl*/50 *L* (+)сополимера с $\overline{M}_v$=240 000 и содержащего 20% d-норгестрела. Площадь имплантанта — 6,6 см² [19]; А — выделение с калом, Б — выделение с мочой

Способность полимера к биоразложению является положительным свойством в том случае, когда устройство предназначено для распределения инсектицидов или гербицидов. В качестве такого устройства могут быть использованы волокна, полученные из расплава поликапролактона (ПКЛ) с точкой плавления 60 °С, содержащего 26% гербицида флюоридона [21]. К преимуществам этого устройства можно отнести следующие: 1) волокна, опутывая водяные сорняки, активно воздействуют на них; 2) изменяя диаметр волокна, можно регулировать продолжительность выделения гербицида.

Представляет интерес способ с использованием гранулированных волокон. Гербицид ЭПТК капсулируют вместе с зерном пшеницы в крахмально-боратном комплексе, что дает возможность прорастать пшенице в среде, свободной от сорняков. Наряду с химическими гербицидами для управляемого выделения капсулируются и биологические гербициды. Микрогербициды, например грибки *Fusarium lateritium*, капсулируются с альгинатом натрия. К достоинству этого способа можно отнести специфичность, которая не присуща химическим гербицидам широкого спектра воздействия.

Разработка монолитных устройств, содержащих биоактивные полимеры, проводилась путем, отличным от использования для загрузки предварительно сформированных микропористых твердых тел. Это, вероятно, обусловлено спецификой кинетики макромолекулярной загрузки и низкой растворимостью биоактивных молекул. Кроме того, значения растворимости и стабильности таких макромолекул в мембранных полимерных растворах или расплавах не позволяют применять этот метод. Альтернативные способы заключаются в размещении полимера в емкости с дозирующим устройством и добавлении биоактивного полимера в виде мелкораздробленного нерастворимого твердого вещества к раствору или расплаву полимера. Результаты испытаний на совместимость ряда гидрофильных полимерных капсул в роговых оболочках глаза кролика приведены в табл. 3.5.

Гидрон-С(ГЭМА) и промытый спиртом этиленвинилацетатный (ЭВА) сополимер Элвакс-40 оказались пригодными для изготовления мембраны. При этом предпочтительно использовать Элвакс-40, поскольку он лучше растворяется в метиленхлориде. Для предотвращения осаждения твердых биоактивных полимеров из растворов мембранных полимеров смесь отливали

*Таблица 3.5. Степень воспаления роговицы глаза кролика, вызванного полимерными имплантантами [22]**

Полимер	Число тестов	Воспаление, %		
		нет	слабое	значительное
Полиакриламид	10	20	30	50
Поливинилпирролидон	4	0	0	100
Поливиниловый спирт	20	15	70	15
Сополимер этилена с винилацетатом	20	40	60	0
Гидрон-С	15	100	0	0
Сополимер этилена с винилацетатом (после промывки спиртом)	20	100	0	0
Поливиниловый спирт (после промывки спиртом)	6	67	33	0

* Критерий воспаления — наличие эдемы, лейкоцитовой инфильтрации и неоваскуляризации. Воспаление наблюдалось при помощи стереомикроскопа и оценивалось как слабое, если была зафиксирована одна из трех приведенных характеристик, или как значительное, если наблюдалось помутнение роговицы.

при температуре —80 °С для ускорения отверждения матрицы. Испарение раствора метиленхлорида проводили при температуре —20 °С в течение двух дней с последующей окончательной сушкой в вакууме при комнатной температуре. При использовании ЭВА-матрицы с 25%-м наполнением сывороткой бычьего альбумина (СБА) с молекулярной массой 68 000 скорость выделения росла с увеличением размера частиц СБА. Поскольку наружная площадь поверхности и, следовательно, скорость выделения на практике оказались обратно пропорциональными размеру продукта, был сделан вывод о том, что более высокие скорости выделения больших частиц обусловлены наличием пор большого диаметра и подповерхностных каналов в полимерной мембране.

По мере роста загрузки скорость выделения значительно возрастает (рис. 3.7). Повышенная пористость обусловливает бóльшую доступность для входящей воды и меньшее сопротивление для расходуемого полимера. Системы с постоянной скоростью выделения могут быть получены путем регулирования геометрии капсул (рис. 3.8). Постоянная подача макромолекул активных веществ осуществляется путем размещения их в матрице, пред-

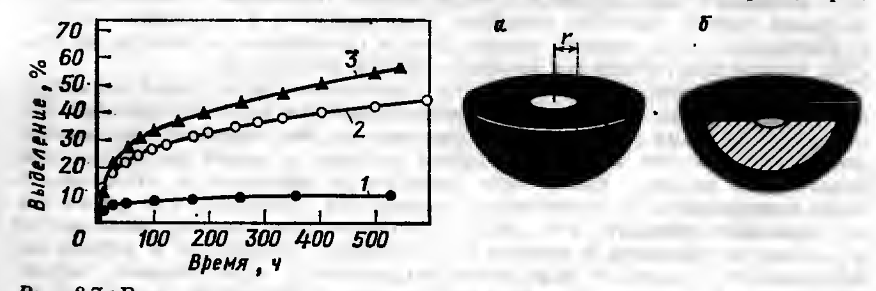
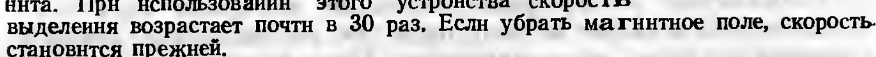


Рис. 3.7. Влияние размера частиц на выделение сыворотки бычьего альбумина с M=68 000 (загрузка — 25%) [23]:
1 — <75 мкм; *2* — 75—250 мкм; *3* — 250—425 мкм

Рис. 3.8. Схематичное изображение полусферы с выделением активных веществ из внутреннего объема
а — вид сверху; *б* — вид сбоку; *r* — внутренний радиус
Черным цветом выделено покрытие, через которое не происходит выделения; заштрихованная область — лекарство, диспергированное в полимере [23]

Рис. 3.9. Принцип действия осмотического насоса [25]:
1 — раствор лекарства, выходящий из насоса через нагнетающий клапан; *2* — регулятор потока; *3* — гибкая непроницаемая стенка резервуара; *4* — насыщенный раствор осмотического агента; *5* — вода, проникающая через полупроницаемую мембрану; *6* — резервуар

ставляющей собой полусферу с непроницаемым слоем, в котором находится отверстие. Благодаря такому устройству при постепенном расходовании активного вещества высвобождается все большая площадь поверхности, из которой оно может выщелачиваться, это компенсирует большое расстояние, которое оно должно преодолевать. В тех случаях, когда требуется контролируемое, но непостоянное выделение (например, приеме инсулина диабетиками, когда требуется высокая доза при принятии пищи), может быть применено механическое «перемешивание». Скорости выделения лекарства из полимерных матриц могут также контролироваться путем наложения извне крутящегося бруска магнита. При использовании этого устройства скорость



выделения возрастает почти в 30 раз. Если убрать магнитное поле, скорость становится прежней.

При трансдермальной доставке лекарства больному лекарство дозируют из резервуара, отделенного от кожи полупроницаемой мембраной, например на основе биосовместимого ЭВА-сополимера. Резервуар может быть либо микропористой полимерной матрицей, либо просто содержит вязкий, управляемый за счет осмоса агент — лактозу, коллоидный диоксид кремния или силиконовую жидкость [24].

Для лечения глаукомы было разработано устройство, доставляющее пилокарпин, а для лечения болезни органов движения и ангин — кожные пластыри, пропитанные драмамином и нитроглицерином. Кожно-пластыревые устройства, кроме того, содержат слой проницаемого, соприкасающегося с кожей адгезива, с помощью которого мембрана, управляющая скоростью выделения активного вещества, прикрепляется к коже.

Для изучения воздействия лекарственных добавок на подопытных животных был разработан осмотический насос. Он представляет собой цилиндр, содержащий резервуар из гибкого непроницаемого материала, окруженный слоем, содержащим насыщенный раствор осмотического агента. Все это помещено внутрь полупроницаемой мембраны (рис. 3.9). Вода после впитывания проникает через полупроницаемую ЭВА-мембрану в осмотический раствор, тем самым оказывая гидростатическое давление на гибкую оболочку резервуара. Под действием давления резервуар сжимается, что обеспечивает постоянную подачу лекарства через выходное отверстие.

Примечание редактора перевода

Одной из областей применения устройств управляемого выделения веществ является сфера медицинских материалов. Созданию медицинских перевязочных материалов, обладающих антимикробными, обезболивающими и антитравматическими свойствами, был посвящен ряд работ [1, 2].

Из привитого сополимера α,ω-дигидроксиполидиметилсилоксана с N-винилпирролидоном и винилацетатом было получено покрытие, которое в комплексе с биоактивными препаратами использовалось для поверхностной модификации волокнистых материалов из вискозы, полиамида и полиэфира. Иссле-

дованиями было установлено, что адгезия модифицированных перевязочных материалов к раневой поверхности составляла 30—50% от величины того же показателя для необработанного материала, что обеспечивает хорошие антитравматические свойства. Адгезия не зависит от содержания биопрепарата, а биологическая активность материала определяется природой и количеством биопрепарата. Было испытано около 20 низко- и высокомолекулярных соединений (по одному и в сочетании до трех). Подобные модифицированные перевязочные материалы обладают высокой антимикробной активностью, а наличие в покрытии анестетика (тримекаина) обусловливает и местноанестезирующие свойства материала.

1. *Роскин Г. Е., Левит М. Р., Карчева Э. И. и др.*//Препринты IV Международного симпозиума по химическим волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1986. Т. 5. С. 163—167.

2. *Роскин Г. Е., Левит М. Р., Карчева Э. И. и др.*//Тезисы докладов 7-го Всесоюзн. симпозиума «Синтетические полимеры медицинского назначения». Минск: 1985. С. 66.

3.4. МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ

Капиллярные ультрафильтрационные мембраны могут быть использованы в качестве реакторов для выращивания микроорганизмов и клеток млекопитающих. При размещении жизнеспособных клеток в узле из капиллярных волокон с плотным поверхностным внутренним слоем, уложенных в виде раковины, и при подаче через волокна питательного раствора создается возможность поддерживать жизнедеятельность культуры этих клеток.

Проникновение биологических продуктов, выделяемых клетками, через оболочку капиллярных волокон, можно рассматривать как непрерывный процесс получения и выделения химических веществ биологического происхождения. Клетки могут прорастать через ткань, плотность которой на порядок больше (10^6—10^7 клеток на 1 см^2 площади волокон) плотности при использовании роликовых бутылок [25].

Такие продукты, как интерферон, моноклональные антитела, антигены, вирусы и гормоны, могут извлекаться как непрерывным, так и периодическим способом. Были исследованы процессы с применением мембранных реакторов, в которых использовались панкреатические клетки для синтеза инсулина, а также для получения других белковых гормонов и энзимов. Периодический способ давно применялся для выращивания бактерий и дрожжевых клеток ферментацией. Основной стадией непрерывной ферментации является выделение токсичных продуктов. Легче всего эта операция осуществляется путем рециркуляции клеток через блок полых волокон [26].

Помимо отделения биохимикатов из неповрежденных клеток, капиллярные волокна с плотным поверхностным слоем могут использоваться также в качестве матрицы для иммобилизации ферментов или других катализаторов. В том случае, когда просвет капилляра закрывается оболочкой, а пористая подструктура волокна содержит катализатор, молекулы субстрата

будут переходить через тонкий слой в пористую подструктуру. Образовавшиеся продукты реакции затем обратно диффундируют в волоконное отверстие, где происходит его сбор и отделение. Заслуживает внимания тот факт, что продукт образуется быстрее на стороне мембраны (волоконного просвета) с более высокой концентрацией субстрата [27].

В некоторых случаях процессы отделения и образования веществ могут совмещаться. Так, по данным [28], энзимный гидролиз аминоэфиров был совмещен с разделением образующейся рацемической смеси.

3.5. ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ БАТАРЕЙ И ТОПЛИВНЫХ ЯЧЕЕК

Наличие электрических зарядов в ионообменных мембранах обусловливает их низкое сопротивление и высокую электропроводность. Это позволило использовать подобные мембраны в качестве барьеров в устройствах, содержащих несколько электролитических ячеек [29], и в качестве деполяризаторов выделения продуктов реакции [30, 31]. Они применялись также для снабжения реагирующими ионами при протекании реакций в ячейках [32]. В настоящем разделе будет рассмотрено применение мембран в качестве твердотельных электролитов для батарей и топливных ячеек.

3.5.1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ БАТАРЕЙ ВТОРИЧНЫХ ЯЧЕЕК

Ионообменная батарея является гальванической ячейкой, в которой электролитом является частично гидратированная твердая ионообменная мембрана. Используемая как электролит во вторичной (перезаряжаемой) ячейке, мембрана способна не только проводить электрический ток, но также поддерживать физическую структуру батареи. В этом она подобна поведению галогенов серебра в твердоэлектролитных ячейках обычного типа, однако отличается более высокой электропроводностью. Другим преимуществом ионообменной мембранной батареи является то, что при необходимости можно изменять ионы, перемещающиеся в электролите. Значения удельного сопротивления твердотельных электролитов находятся между значениями того же показателя для водных и твердых неорганических электролитов. Ячейки, содержащие определенные пары металлических электродов, ведут себя обратимо. Их ЭДС является как бы суммой последовательных соединений и лишь незначительно ниже значений ЭДС их водных аналогов.

Грубб [33] описал использование ионообменных мембран двух типов для этих целей: гетерогенного сульфонированного полистирола (Амберплекс С-1) и гомогенного сульфонированного фенолоформальдегида (Нептон Cr-51).

В качестве электродов применялись серебряные и цинковые контакты из фольги (рис. 3.10). Ячейки изначально содержали мембрану, которая перед размещением между серебряным и цинковым электродами была помещена в

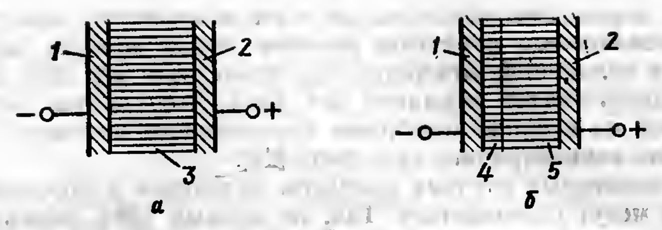


Рис. 3.10. Схема серебряно-цинковой ячейки:
а — незаряженная ячейка (ЭДС=0,8—1,2 В); *б* — заряженная ячейка (ЭДС=1,4—1,5 В) [23]:
1 — цинковая фольга; *2* — серебряная фольга; *3* — цинковая мембрана; *4* — цинкионная область в мембране; *5* — серебряноионная мембрана

раствор, содержащий ионы Zn^{2+}, а затем промыта для удаления свободного электролита. ЭДС была найдена как линейная функция тока для мембран обоих типов. Концентрированне/поляризация, возможно, является результатом движения растворителя с ионами в том случае, когда ячейки работают под большими нагрузками в течение короткого времени. Замена части воды на этиленгликоль приводит к незначительному изменению ЭДС, что свидетельствует о незначительном изменении активности ионов Ag^+ и Zn^{2+}. Однако в присутствии этиленгликоля возрастает стабильность ячейки, но уменьшается электропроводность, вероятно, из-за более сильной ассоциации фиксированных и подвижных ионов вследствие уменьшения диэлектрической постоянной. В том случае, когда мембранная ячейка Амберплекс заряжалась в течение 5 ч при токе 1 мА и сразу же после этого замыкалась на постоянное нагрузочное сопротивление, примерно 80% подведенной мощности заряда выделялось в течение 5 ч. Ячейки с мембраной из Нептона в этих же условиях были менее эффективны — выделялось только 40% подведенной мощности.

Однако если заряженные ячейки обоих типов были выдержаны 24 ч и затем поставлены на разрядку, выделение заряда оказалось очень низким.

Это обусловлено поперечной диффузией ионов к электродам противоположного заряда, вызывающей разрушение ячеек. Поэтому для практического использования батарей мембранных ячеек должны быть разработаны способы предотвращения поперечной диффузии. Для этого существует несколько способов: использование высокоселективных ионообменных мембран, связывающих более сильно противоионы, и использование комплексных ионов. До недавнего времени перспективными считались ячейки, изготовленные из поли-4-фениленовых или полиацетиленовых электродов и органического электролита [34]. Оба полимера без присадок являются изоляторами (электропроводность составляет 10^{-15} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$). При добавлении в них присадок с катионами (например, Li^+) или анионами (например, AsF_6^-) электропроводность возрастает в 10^{16} раз. В заряженном состоянии анионы электролита являются противоионами для окисленного или положительно заряженного полимера (катода). Катионы электролита играют такую же роль для восстановленного или отрицательно заряженного полимера (анода). Чередующиеся окисленные и восстановленные мембранные слои, разделенные полипропиленовыми прокладками, погружаются в органический электролит (например, пропиленкарбонат).

Во время разрядки электроны перетекают из анода в катод через внешний контур. По мере того как мембраны возвращаются в нейтральное состояние, противоионы диффундируют обратно в раствор.

3.5.2. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЯЧЕЕК

Электрохимическая генерация электричества в топливных ячейках, т. е. первичных ячейках, в которых при окислении топлива протекает электрический ток, дает возможность достичь более высокой производительности, чем в случае применения электромеханических генераторов, приводимых в движение тепловыми машинами. Процессы, протекающие в топливных ячейках, прямо противоположны электрохимическим процессам, в которых используется электрический ток для получения химических веществ. Например, при электролизе при прохождении электрического тока вода разлагается на водород и кислород. В топливной ячейке водород реагирует с кислородом с образованием воды, выделением тепла и генерированием постоянного тока. Коэффициент полезного действия (КПД) химической реакции, при прохождении которой вырабатывается электроэнергия, может приближаться к 100%, в то время как КПД тепловых машин составляет $\approx 30\%$.

Топливные ячейки могут быть подразделены на прямые и непрямые, обратимые и необратимые.

В прямых топливных ячейках используются углерод или углеводороды в качестве топлива и кислород в качестве окислителя, т. е. в них содержится, как топливо, так и окислитель. В непрямых топливных ячейках используют топливо, полученное из другого сырья, например водяной и генераторный газы или водород. Обратимые топливные ячейки являются ячейками, в которых топливо и кислород могут быть получены за счет насыщения ячейки электронами, в результате чего электроны выделяются из окислительного электрода и подаются в топливный электрод. Водородно-кислородная ячейка является непрямой, обратимой ячейкой, где протекают следующие реакции:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \text{ (прямая)}$$

или

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2 \text{ (обратная)}$$

Углерод-кислородная ячейка, с другой стороны, является прямой, но необратимой, поскольку диоксид углерода с трудом снова превращается в элементные углерод и кислород. Топливный электрод производит электроны из собственных запасов топлива, в то время как окисляющий электрод их расходует. Работа производится в том случае, когда потребляющая нагрузка включена в контур.

Полная эффективность ячейки является произведением эффективностей по току и напряжению. Первая из них уменьшается, поскольку топливо или окислитель реагируют с материа-

Таблица 3.6. Эффективность использования топливных ячеек [35]

Ячейка (топливные компоненты)	Плотность тока, мА/см²	Выходная мощность, мВт/см²	Эффективность, %		Относительный размер элемента*
			по напряжению	по току	
Бишоф — Джастн (углерод — воздух)	1	0,75	75	Не оценена	440
	2	1,0	50	То же	330
Давтиан (водяной газ — воздух)	10	8,2	84	»	40
	20	15,7	80	»	21
	30	22,8	77	»	≈15
Бейкон (водород — кислород)	162	145,8	77	≈100	≈2
	413	330,4	68	≈100	1
	1076	645,6	51	≈100	≈0,5
Давтиан (водород — кислород)	5	4,1	67	Не оценена	80
	10	7,4	60	То же	45
	20	13,6	55	»	24

* Предполагается, что каждая ячейка имеет приблизительно одинаковую толщину.

лом ячейки. При этом не достигается полное разделение топлива и окислителя электролитом, и топливо теряется с газами, выводимыми из ячейки. Эффективность по напряжению уменьшается с увеличением сопротивления ячейки, с увеличением концентрирования (поляризации) и с увеличением протекания электродных реакций (химическая поляризация).

Эффективность недавно разработанных топливных ячеек приведена в табл. 3.6.

Водородно-кислородная ячейка, предложенная Бейконом, оказалась наиболее эффективной (рис. 3.11) и имеет ряд положительных особенностей.

1. Поскольку водород является более электрохимически реакционноспособным, чем углерод, ячейка может эксплуатироваться при относительно низких температурах. Это обусловливает возможность использовать водные электролиты или твердые ионообменные электролиты.

2. Поскольку сопротивление таких электролитов низкое, могут быть использованы пористые электроды, имеющие большие площади.

Электролит отделяется от газа слоем пористого металла, а слой тонкопористого металла используется для того, чтобы предотвратить заполнение всего электрода жидкостью. Вследствие этого бо́льшая площадь металла находится в контакте с жидкой пленкой, через которую газы могут быстро диффундировать, что приводит к минимальной химической поляризации.

Электролит в любой топливной ячейке играет важную роль, предотвращая смешивание топлива и окислителя и осуществляя перенос электронов. В то же время он должен обеспечивать переход электронов из топлива в окисляющий электрод только через внешнюю цепь. Следует отметить, что идеальный электролит к тому же проницаем только для ионов одного вида.

Был исследован вариант ячейки Бейкона, в которой использовалась гетерогенная ионообменная мембрана (Амберплекс) в качестве твердого электролита, заменяющего водный раствор щелочи (рис. 3.12). Электропроводность ячейки приближалась к электропроводности 0,1 н. раствора H_2SO_4.

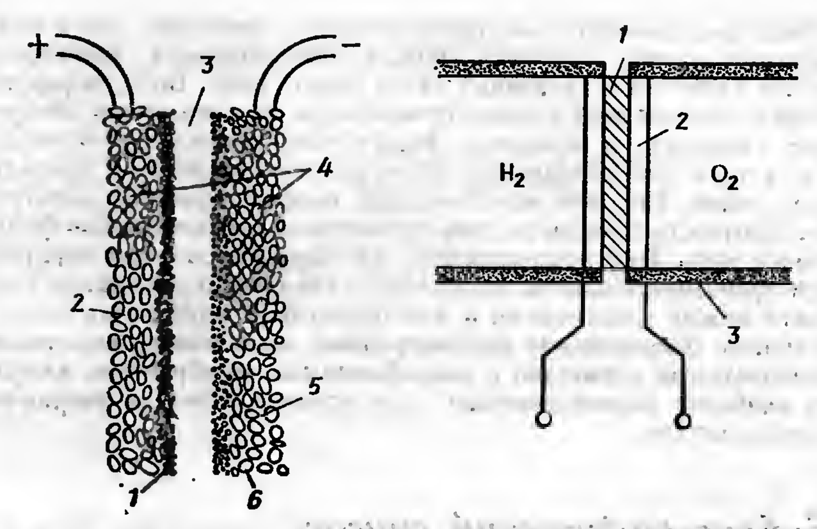


Рис. 3.11. Бейконовская ячейка [36]:

1 — тонкопористый слой; *2* — кислород; *3* — водный раствор электролита (27%-ный КОН); *4* — пористые никелевые электроды двойной структуры; *5* — водород; *6* — грубопористый слой

Рис. 3.12. Схема топливной ячейки, содержащей ионообменную мембрану [36]:

1 — ионообменная мембрана в Н+-форме; *2* — Pd(Pt) фольга или активированная ширма; *3* — кожух

Ионообменная электролитная мембрана дает возможность создать простую конструкцию (минимум внешних компонентов и регулировок) с единичной ячейкой незначительной толщины. Низкая плотность тока в немодифицированной бейконовской ячейке компенсируется за счет ее рациональной геометрии. К тому же до 67% СО может присутствовать в водороде, поступающем в ячейку, незначительно влияя на рабочие характеристики ячейки.

Кроме того, вода, образованная на O_2-электроде, при работе ячейки не является разбавителем, так как сама удаляется из насыщенного электролита. Поскольку газовая проницаемость низка, ионообменные мембраны, так же как и электролит, могут использоваться в качестве газовых сепараторов. Эффективность ячейки может быть увеличена за счет уменьшения мембранного сопротивления путем насыщения мембраны 6 *М* раствором H_2SO_4 (рис. 3.13). Однако при этом свободная кислота выщелачивается, что усиливает коррозию.

Текущее обслуживание топливных ячеек заключается в регулировании потоков водорода и кислорода, вводимых в две газовые камеры, и измерении электрической мощности. Для того

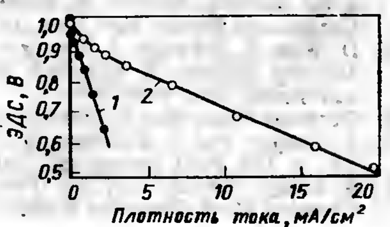


Рис. 3.13. Влияние свободной кислоты на работу ячейки:

1 — выщелоченная мембрана в Н+-форме; *2* — мембрана в Н+-форме в равновесии с 6 *М* H_2SO_4 [36]

чтобы поддерживать электропроводность мембран на максимальном уровне, создается 100%-я относительная влажность путем барботажа питающих газов через воду. Вода, образующаяся ячейкой при работе, способствует поддержанию требуемой влажности в мембране. Зависимость напряжения от плотности тока для топливных ячеек сильно зависит от природы электродов. Так, при использовании перфорированных электродов плотность тока выше, чем при применении электродов фольгового типа. При использовании же перфорированных электродов производительность возрастает с увеличением площади контакта между электродами и электролитом. С этой точки зрения исходные бейконовские асимметричные никелевые электроды, используемые совместно с ионообменными мембранами, кажутся наиболее перспективными для использования с твердыми электролитами.

Библиографический список

1. J. Ross, J. Riseman, and K. Kreuger, *Pure Appl. Chem.*, **36**, 473 (1973).
2. M. Mascini, *Anal. Chem. Acta*, **62**, 29 (1972).
3. U. Fiedler and J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **67**, 179 (1973).
4. S. Updike and G. Hicks, *Nature*, **214**, 986 (1967).
5. M. Notin, R. Guillien, and P. Nabet, *Ann. Biol. Chim.*, **30**, 193 (1972).
6. S. Grobler and G. Rechnitz, *Talanta*, **27**, 283 (1980).
7. T. Brock, *Membrane Filtration: A User's Guide and Reference Manual*, Science Technology. Industries, Madison, WI, 1983.
8. P. Chin, *Cellulose Acetate Electrophoresis*, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, MI, 1971.
9. A. Goetz and N. Tsuneishi, *J. Am. Water. Works Assoc.*, **43**, 943 (1951).
10. M. Young, ASTM STP 673, American Society of Testing Materials, Philadelphia, PA, 1979, pp. 40—51.
11. K. Sladek, R. Suslavich, B. Soln, and F. Dawson, *Appl. Microbiol.*, **30**, 685 (1975).
12. R. Kesting, A. Murray, K. Jackson, and J. Newman, *Pharm. Tech.*, **5**(5), 53 (1981).
13. J. Raistrick, Proceedings of the World Filtration Congress III, London, (1982), p. 310.
14. D. Gillespie and S. Spiegelman, *J. Mol. Biol.*, **12**, 289 (1965).
15. D. Denhardt, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **23**, 641 (1966).
16. F. Southern, *J. Mol. Biol.*, **98**, 503 (1975).
17. W. Brade and T. Davis, *J. Cell Plastics*, 309 (September—October 1983).
18. W. Good, in *Polymeric Delivery Systems*, R. Kostelnik, Ed., p. 139, MMI monograph Vol. 5, Gordon and Breach, New York, 1978.
19. D. Wise, J. Gregory, P. Newberne, L. Bartholow, and J. Stanbury, in *Polymeric Delivery Systems*, R. Kostelnik, Ed., p. 121, MMI monograph Vol. 5, Gordon and Breach, New York, 1978.
20. D. Wise, A. Schwope, S. Harrigan, D. McCarty, and S. Howes, in *Polymeric Delivery Systems*, R. Kostelnik, Ed., p. 75, MMI monograph Vol. 5, Gordon and Breach, New York, 1978.
21. *Chemical Week*, May 23, 1984, p. 32.
22. R. Langer and J. Folkman, in *Polymeric Delivery Systems*, R. Kostelnik, Ed., p. 175, MMI monograph Vol. 5, Gordon and Breach, New York, 1978.
23. R. Langer, *CHEMTECH*, 98, (February 1982).
24. *Chemical Week*, December 9, 1981.

25. R. Capozza, in *Polymeric Delivery Systems*, R. Kostelnik, Ed., p. 261, MMI monograph Vol. 5, Gordon and Breach, New York, 1978.
26. R. Tutunjian, Proceedings of the Third World Filtration Congress, London, 1983, p. 519.
27. P. Carr and L. Bowers, *Immobilized Enzymes in Analytical and Chemical Chemistry*, Wiley, New York, 1980, p. 183.
28. J. Quinn, Membrane Conference at Bend, Oregon, November 1983.
29. W. Juda and W. McRae, U.S. Patent 2,636,851 (1953).
30. E. Pitzer, U.S. Patent 2,607,809 (1953).
31. C. Morehouse, U.S. Patent 2,771,381 (1956).
32. P. Robinson, U.S. Patent 2,786,088 (1957).
33. W. Grubb, *J. Electrochem. Soc.*, **106**(4), 275 (1959).
34. *Chem. Eng. News*, October 12, 1981, p. 34.
35. R. Watson, *Research*, 7, 34 (1954).
36. W. Grubb and L. Niedrach. *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 131 (1960).

ГЛАВА 4

ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ МЕМБРАН

Термин *полимер* происходит от греческих слов *поли* (много) и *мерос* (часть). Индивидуальные звенья, из которых состоит макромолекула, или высокомолекулярный полимер, в свою очередь, называются мономерами, или элементарными звеньями, хотя первоначально термин *мономер* применяли по отношению к молекулам одного и того же типа, способным к полимеризации. В настоящее время это понятие расширилось за счет включения каждой из двух бифункциональных частей звена полимера, получаемого конденсацией. В частности, диамин и двухосновную кислоту, из которой образуется полиамид, также называют мономерами. В этой монографии понятие мономера расширено за счет включения соединений, способных реагировать с функциональными группами существующего полнмера с образованием боковых цепей.

Полимеры классифицируют по способу их получения. Например, к полимеризацнонным полимерам относят соединения, образованные из мономеров с ненасыщенными углерод-углеродными (двойными) связями. Присоединение мономерных звеньев к растущей цепи идет очень быстро, и рост цепи прекращается, когда полимер становится нереакционноспособным. С другой стороны, конденсационные полимеры образуются в результате реакции полифункциональных мономеров, олигомеров или полимеров друг с другом при низких постоянных скоростях. Молекулярная масса M возрастает в процессе полимеризации, и образующийся полимер сохраняет способность к дальнейшему росту до тех пор, пока его реакционноспособная конечная группа не присоеднится к монофункциональной молекуле.

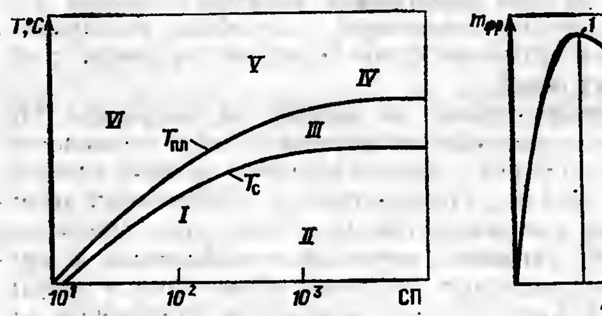
В этой главе будут рассмотрены важнейшие характеристики полимеров, которые влияют на их переработку и применение. Кроме того, будут детально обсуждены нейтральные и ионообменные полимеры. В заключение рассмотрены вопросы существования водных кластеров и возможность их взаимодействия с материалом мембраны, а также способы модификации полимеров и новых полимерных композиций.

4.1. ВАЖНЕЙШИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МЕМБРАН

Средний размер макромолекул, их распределение по размерам, структура, специфическая природа химических групп, расположение этих групп в цепи, форма агрегации макромолекул составляют основные свойства полимеров, которые, в свою очередь, определяют их характеристики. Главная особенность, которая отличает полимеры от соединений любого другого класса и определяет их как материал, идеальный для мембраны,— это фибриллярная природа и большой размер, которые, в свою очередь, обусловливают существование когезионных сил, действующих на макроскопическом уровне.

Размеры макромолекул характеризуются степенью полимеризации (СП), т. е. числом мономерных звеньев, содержащихся в молекуле полимера. Влияние СП на физические свойства материалов иллюстрирует рис. 4.1.

Следует отметить, что полимер состоит не из однотипных монодисперсных соединений с одинаковой молекулярной массой, а является полимолекулярным материалом с молекулярно-массовым распределением (ММР). При этом как на эксплуатационные, так и на конечные свойства полимера, предназначенного для изготовления мембран, влияет не только среднее значение



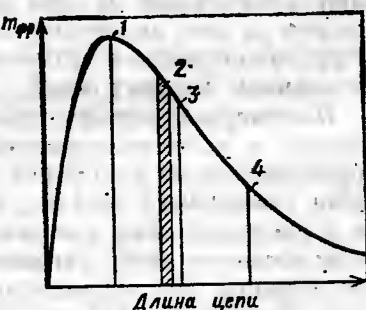


Рис. 4.1. Взаимосвязь между СП, $T_с$, $T_{пл}$ и свойствами полимера:

I — кристаллическое твердое состояние; *II* — частично кристаллическое пластичное; *III* — высокоэластическое; *IV* — каучукоподобное; *V* — вязкотекучее; *VI* — жидкотекучее

Рис. 4.2. ММР для типичного полимера [4]:

1 — среднеарифметическая; *2* — средневязкостная; *3* — среднемассовая; *4* — средняя; $m_{фр}$ — масса фракции полимера с данным размером цепи

молекулярной массы, но также ширина и форма кривой ММР. Наиболее достоверные сведения о ММР полимера можно получить с применением гель-проникающей хроматографии, в которой при определении ММР используется разность размеров молекул [1—3].

Капиллярную колонну заполняют гетеропористым полимерным гелем, содержащим растворитель. По мере того как раствор полимера проходит через гель, молекулы меньшего размера диффундируют в поры геля, соответствующие их размерам, в то время как большие молекулы способны проникнуть только в самые большие поры геля.

Абсолютные значения, полученные путем калибровки по узким фракциям молекулярных масс, используют для получения кривой ММР окончательной формы, которая включает среднеарифметическое значение $\overline{M}_n$, среднемассовое значение $\overline{M}_w$ и среднее значение молекулярных масс M_z. Эти величины определяют следующим образом:

$$\overline{M}_n = \Sigma N_i M_i = W/N,$$

$$\overline{M}_w = \Sigma N_i M_i^2 / \Sigma N_i M_i = \Sigma W_i M_i,$$

$$\overline{M}_z = \Sigma N_i M_i^3 / \Sigma N_i M_i^2 = \Sigma W_i M_i^2 / \Sigma W_i M_i,$$

где N_i — число молекул с молекулярной массой M_i; N — общее число молекул; W_i — масса фракции молекул с молекулярной массой M_i; W — общая масса.

Различные виды усреднений по молекулярной массе для типичного полимера иллюстрирует гипотетическая кривая (рис. 4.2). Полные сведения о ММР важны вследствие того, что многие свойства зависят от средних значений M. Коллигативные и большинство механических свойств зависят от величины $\overline{M}_n$, вязкости расплава и раствора — от $\overline{M}_w$ и $\overline{M}_v$ (средневязкостное значение M), а вязкоэластические свойства — от $\overline{M}_z$ (рис. 4.3). Для каждого полимера строят калибровочные кривые по значениям узких фракций с известной молекулярной массой, определенным абсолютным методом. По этим кривым можно легко определить ММР. Целесообразно использовать ММР для сравнения новых партий полимеров с уже известными классами (рис. 4.4).

Кривые ММР можно использовать на практике для определения путем корреляции таких важных технологических свойств, как вязкость расплава или раствора, а также характеристик получаемого материала — таких как предел прочности при растяжении, хрупкость, устойчивость к многократному изгибу, ударная вязкость и др.

Рис. 4.3. Характеристики, определяемые различными средними молекулярными массами [2]

Способ оценки свойств полимера по кривой ММР более предпочтителен ввиду высокой информативности по сравнению с методом, основанным на учете отдельного свойства полимера, например вязкости. Форма пиков может быть симметричной или несимметричной. Первая из них указывает на статически однородное распределение макромолекул, в то время как вторая смещена к концам кривой ММР, соответствующим значениям высоких или низких молекулярных масс. На свойства полимера влияют величины и направление наклона кривой.

Ниже приведены данные о влиянии высоко- и низкомолекулярных компонентов на их свойства [2]:

Свойство полимера	Влияние компонентов: низкомолекулярных	высокомолекулярных
Прочность	Уменьшается	Увеличивается
Вязкость	»	»
Необходимая температура переработки	Более низкая	Более высокая
Химическая стойкость	Уменьшается	Увеличивается

Пики на кривой в области высоких значений M могут свидетельствовать о присутствии гель-компонентов, в то время как такие же пики в области низких значений M обычно означают, что в полимер было введено соединение с низкой молекулярной массой. При этом два образца могут иметь одинаковую вязкость, но один из них — материал с нормальным ММР, а другой — смесь высоко- и низкомолекулярных веществ (рис. 4.5). Во втором случае полимеры могли быть смешаны, например в случае необходимости придания образцу требуемой вязкости. Однако, хотя в обоих случаях вязкость может быть одинаковой, физические характеристики пленок, изготовленных из смеси фракций с различной вязкостью, обычно значительно ниже (табл. 4.1).

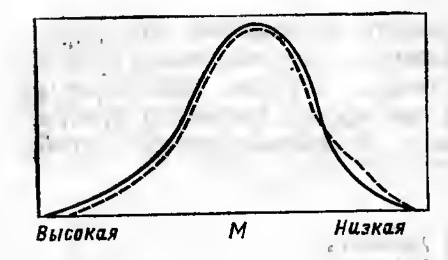


Рис. 4.4. Схематические кривые ММР для двух партий полимеров для мембран [2]

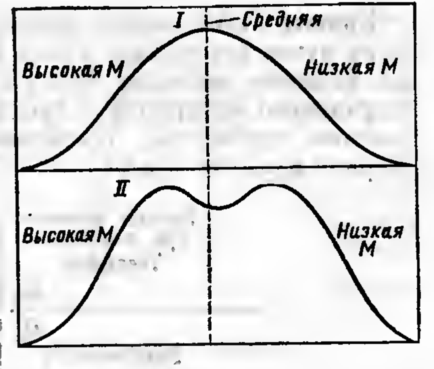


Рис. 4.5. Схематические кривые ММР для эталонного полимера, состоящего из одной фракции с определенным значением вязкости, и полимера, состоящего из двух фракций с различными значениями вязкости [2]:
I — желаемый материал; *II* — замещающий материал

*Таблица 4.1. Механические свойства нитратцеллюлозных пленок [5]**

Нитратцеллюлозная фракция*	После сушки при 60 °C в течение 24 ч			После выдержки под ясным небом		
	удлинение, %	число двойных изгибов	разрушающая нагрузка, (Н/м²)·10⁷	удлинение, %	число двойных изгибов	разрушающая нагрузка, (Н/м²)·10⁷
$E(1160)+E(400)$	6,9	29	7,3	—	Хрупкая	—
$E(1160)+E(510)$	8,6	34	7,7	—	»	—
$E(950)+E(400)$	9,3	38	8,0	3,8	0	4,8
$E(950)+E(510)$	9,5	41	8,1	4,7	13	5,5
$E(730)+E(400)$	9,7	49	8,4	5,7	21	6,3
$E(730)+E(510)$	10,4	53	8,5	6,2	29	7,1
Стандарт $E(620)$	15,4	93	8,5	8,1	53	7,7

* Пленки приготовлены из растворов с эквивалентной вязкостью, что достигается смешением фракций с различной вязкостью (цифры в скобках), значение которой сравнимо с вязкостью раствора стандартной фракции.

Менее показательное, чем наличие двух отдельных пиков, но схожее по своей природе влияние изменения ширины пика на данный индекс расплава (вязкость расплава), который уменьшается с возрастанием M [6] и на физические свойства полученных мембран [3].

Индекс расплава — единственная характеристика, которая может быть получена для материалов с различными ММР. Для заданного ИР более широкому пику образца соответствует более низкий предел прочности при растяжении (рис. 4.6), поскольку при более широком пике содержание материала с низкой M выше, а в присутствии даже небольшого его количества ухудшаются механические свойства полимера. Прогноз на значительное улучшение физических свойств у полимеров с узким ММР обусловил появление значительного числа работ в этой области. Полагают, что уже в текущем десятилетии свойства мембран могут быть улучшены за счет разработки новых видов уже существующих полимеров с узким ММР, а не путем создания новых типов полимеров.

Несмотря на то что вопросы, связанные с M и ММР, имеют огромную важность для практики совершенствования синтетических полимерных мембран, они пока недостаточно освещены в литературе.

Среди основополагающих принципов, которые относятся к синтезированным полимерам, предназначенным для использования в качестве мембран, автор придерживается следующих.

1. В первую очередь необходимо определять фракцию полимера с самой высокой молекулярной массой, затем следующую за ней по значению M и т. д. Это означает, что по возможности вместо пленкообразующих и волокнообразующих фракций следует отдавать предпочтение экструзионным фракциям. Фрак-

ции для литья под давлением следует использовать лишь как второстепенные компоненты в смесях полимеров.

Гибкость, эластичность и прочность полимеров сильно зависят от $\bar{M}_z$. Целостность мембраны, в частности целостность поверхностного слоя в асимметричных мембранах, возрастает с повышением M. Однако из этого не следует, что фракции с самыми высокими значениями M всегда будут оптимальными.

Например, в отдельных случаях молекулярная масса так высока, что растворимость полимера недостаточна. В таких случаях вероятнее образование гранулированного, эластичного геля, а не свободно текущего раствора. Другая проблема заключается в тенденции мембран, изготовляемых из высокомолекулярного полимера, давать усадку в направлении, перпендикулярном перемещению, в процессе их изготовления. В таких случаях для предотвращения усадки можно придерживать края мембраны, хотя при этом в результате возникающего напряжения сжатия может произойти разрыв мембраны. При использовании фракций с более низкой молекулярной массой эти явления можно предотвратить. В первую очередь это относится к таким полимерам, как целлюлозные, для которых доступно множество фракций с различной вязкостью. К сожалению, многие полимеры обычно существуют только в двух формах: со средней вязкостью (для экструзии) и с низкой вязкостью (для литья под давлением). В таких случаях, если вязкость недостаточна для экструзии, можно использовать синтез фракций с более высокими M, что является единственно возможным решением. Это допустимо с экономической точки зрения, поскольку стоимость полимера (полимеров) для мембраны составляет незначительную часть от общей стоимости мембраны.

2. Для мембран, полученных методом сухого формования, обычно требуются полимеры с большей молекулярной массой, чем для мембран, изготовленных методом мокрого формования [7]. Это обусловлено тем, что в растворах при сухом формовании высока концентрация порообразователя, несмотря на то что требуемая вязкость (по причинам, связанным с переработкой) в большинстве случаев не может быть достигнута путем простого увеличения концентрации полимера. В таком случае альтернатива заключается в увеличении молекулярной массы полимера.

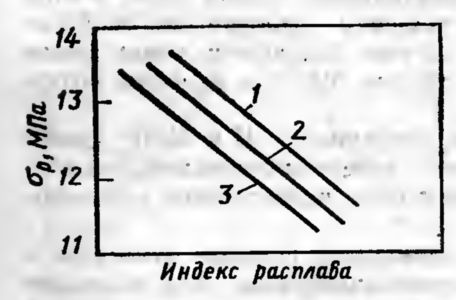


Рис. 4.6. Зависимость предела прочности при растяжении σ_p от ширины пика ММР [2]:
1 — узкое ММР; 2 — среднее ММР; 3 — широкое ММР

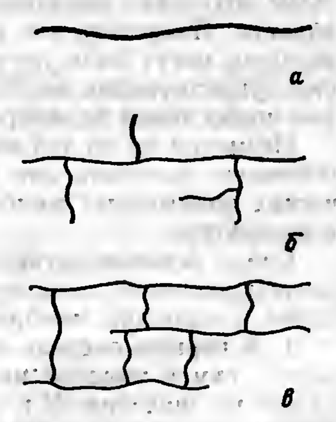


Рис. 4.7. Схематическое изображение полимеров:
а — линейные; б — разветвленные; в — сшитые

а -AABAAABBABABBAAAB- б -ABABABABAB-
в -AAAAAAAAABBBBBBBAAA- г -AAAAAAAAAAAA-
BBBBB

Рис. 4.8. Типы сополимеров:
а — статистический; б — чередующийся; в — блочный; г — привитой

3. На основании соображений, высказанных выше, узкое ММР предпочтительнее, а фракции с одинаковой вязкостью предпочтительнее смесей фракций с двумя различными значениями вязкости. Автор не может привести пример применения в качестве мембран смеси фракций одного полимера с различными вязкостями. Это правило не распространяется на смеси двух различных полимеров, для которых второстепенный компонент должен иметь более низкую молекулярную массу для достижения хорошей совместимости.

Макромолекула характеризуется не только M и ММР, но и строением, которое не тождественно химической структуре на уровне молекулярных групп. Полимерные цепи могут быть линейными (рис. 4.7, *а*), разветвленными (рис. 4.7, *б*) или сшитыми (рис. 4.7, *в*). Если степень сшивки полимера невысока, он сохраняет свою растворимость. При высокой плотности поперечно-сшивающих связей образуется нерастворимая трехмерная сетчатая структура. Когда такие сильносшитые материалы получают в результате термообработки, они называются *термоотвержденными*. Полимеры, которые сохраняют свою растворимость и способность к плавлению, называются *термопластичными*. Известны такие смешанные типы полимеров, например в случае растворимых термопластичных смол, содержащих ненасыщенные группы, которые могут образовывать поперечные связи и после формования мембраны — на стадии последующей обработки.

Полимер, содержащий единственный мономер или мономерную пару, называется *гомополимером*. С другой стороны, если макромолекула содержит два или более мономеров (линейный полимер) или три или более мономеров (ступенчатый полимер), ее называют *сополимером*. Среди возможных структур сополимера можно назвать статистическую (рис. 4.8, *а*), чередующуюся (рис. 4.8, *б*), блочную (рис. 4.8, *в*) и привитую (рис. 4.8, *г*).

Важным фактором, влияющим на состояние агрегатов макромолекул и, следовательно, на технологические и конечные свойства, является пространственное расположение мономерных звеньев относительно друг друга в сегменте цепи.

Стереоизомеризм в поливиниловых полимерах обусловлен тем, что в полимерах с замещением у винильных групп каждый другой атом углерода является асимметричным, т. е. к нему присоединены четыре различные

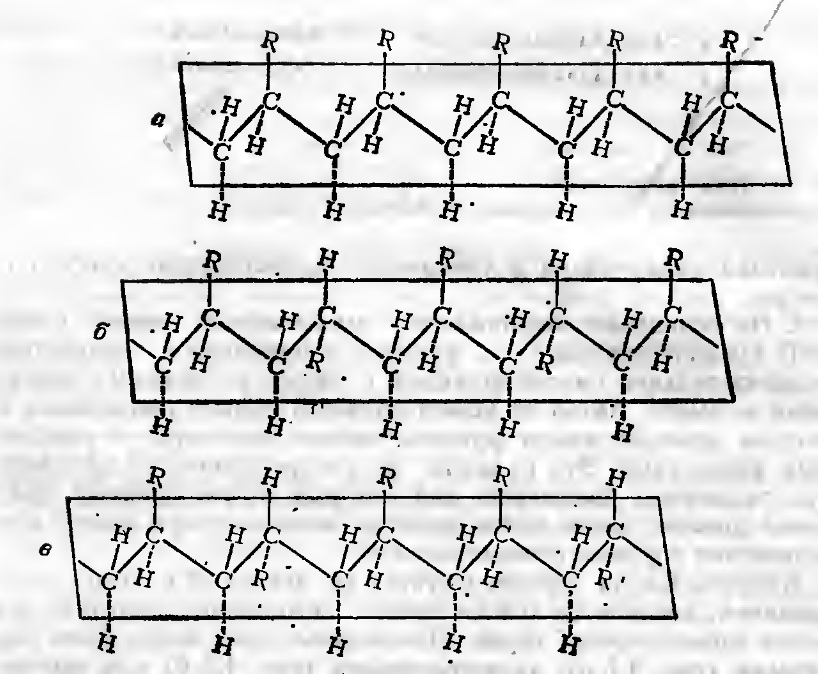


Рис. 4.9. Регулярность молекулярной структуры виниловых полимеров [6]: *а* — изотактическая; *б* — синдиотактическая; *в* — атактическая

группы. Поскольку асимметричные атомы углерода имеют две формы (*D* и *L*), которые являются зеркальным отображением друг друга, они могут соединяться в различных последовательностях, среди которых можно выделить три, имеющие важное значение [4, 6, 8]: атактическую, синдиотактическую и изотактическую (рис. 4.9, *а*). В атактической форме (рис. 4.9, *в*) *D*- и *L*-формы соединяются статистическим образом; в синдиотактической форме (рис. 4.9, *б*) *D*- и *L*-формы противоположны друг другу, а в изотактической форме (рис. 4.9, *а*) наблюдается последовательность исключительно *D*- или *L*-формы. Поэтому атактическая структура является наименее регулярной; она будет характеризоваться более низкими значениями $T_{пл}$ и T_c и более высокой растворимостью по сравнению с другими формами. Однако значительная разница существует даже между синдиотактическими и изотактическими изомерами.

Цис-транс-изомерию относят к стереоизомерии. Если оба заместителя располагаются по одну сторону от такого элемента химической структуры, как кольцо или двойная связь, который препятствует свободному вращению,— это *цис*-изомер, если они находятся на противоположных сторонах — *транс*-изомер. Натуральный каучук состоит из *цис*-1,4-полиизопрена (I), в то время как гуттаперча является *транс*-изомером (II):

$$\left[-H_2C(H_3C)C{=}C(H)CH_2-\right]_n \qquad \left[-H_2C(H_3C)C{=}C(H)CH_2-\right]_n$$

I II

Первый из изомеров — каучук, а второй — жесткий, плотный материал.

В зависимости от общего строения макромолекул пространственные взаимосвязи на уровне сегментов полимеров, силы межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий между полярными группами и температуры возможны несколько состояний макромолекулярных агрегатов в полимерах: жидкое, аморфное (стеклообразное и высокоэластическое) и полукристаллическое. Более подробно поведение полимеров в жидком состоянии будет рассмотрено в гл. 5, 6 и 9.

Полимеры с пространственными нерегулярностями на уровне молекул и сегментов с трудом образуют межмолекулярные и внутримолекулярные ассоциации и стремятся находиться в аморфном состоянии. Низкомолекулярные полимеры (олигомеры), как правило, находятся в твердом состоянии при температурах ниже температуры текучести и в жидком — при температурах выше T_c. Для полимеров с высокой молекулярной массой обычно отмечена промежуточная зона, в которой материал обладает высокоэластичными свойствами. Поэтому существуют две температуры перехода — температура стеклования (T_c) при переходе из твердого стеклообразного в высокоэластическое каучукоподобное состояние и температура перехода ($T_{пл}$) из каучукоподобного в жидкое состояние. Более точно $T_{пл}$ относят к температуре плавления кристаллических полимеров, однако она также широко используется как температура текучести для аморфных полимеров. Для полимеров в высокоэластическом состоянии возможна значительная подвижность сегментов, а межцепные колебания, зависящие от времени и температуры, приводят к возникновению переходных пор существенного размера.

Подвижности сегментов способствует то обстоятельство, что каучуки состоят из длинных, гибких, линейных цепей макромолекул. Они также характеризуются малым числом полярных групп, отсутствием кристалличности и только незначительно сшиты (при типичной степени полимеризации между поперечными сшивками находятся 300 подвижных звеньев [9]). В результате этого, когда избирательно проницаемая часть мембраны находится в таком состоянии, проницаемость, как правило, высока, а селективность низка.

В стеклообразном состоянии движение ограничивается колебаниями связей. Стеклообразное состояние является промежуточным между кристаллическим и высокоэластическим состояниями. Это состояние встречается в плотных поверхностных слоях высокоселективных мембран, предназначенных для газового разделения и гиперфильтрации. При отжиге и (или) замене растворителя можно увеличить плотность за счет уменьшения среднего числа межцепных перемещений и свободного объема в матрице стеклообразного материала без достижения плотности кристаллического состояния. Поскольку полимерные цепи в концентрированных растворах полимеров в хороших растворителях скручены сильнее, чем в плохих растворителях, по нашему мнению, формование полимеров для мембран следует проводить из хороших растворителей, что будет способствовать получению

компактных клубков и, следовательно, максимальной селективности мембран в стеклообразном состоянии.

Поскольку полимер в стеклообразном состоянии является менее плотным, чем в кристаллическом, объем, занимаемый одинаковыми массами полимера, в стеклообразном состоянии больше. Разность между объемом, занимаемым полностью кристаллическим веществом, и объемом, занимаемым полимером в стеклообразном состоянии, называют *свободным объемом*, через который и проходит проницание. Действительные сорбционные узлы, по-видимому, обусловлены пространствами между сегментами макромолекул. Полагают [10], что свободный объем состоит из двух составляющих: из объема, равного разности между объемом, занимаемым кристаллической фазой, и объемом, занимаемым сильно уплотненной стеклообразной фазой, и из некоторого дополнительного, так называемого *нерелаксирующего объема*, обусловленного промежутками между сегментами макромолекул. Отжиг и (или) пластификация влияют на перераспределение этих межсегментных промежутков и, как правило, приводят к уплотнению матрицы в результате постепенного исчезновения нерелаксирующего объема. Поскольку пластификация пенетрантом приводит к нестационарному появлению больших межсегментных промежутков, это неблагоприятно влияет на селективность. Поэтому высокая селективность ассоциируется с жесткими (высокие T_c и устойчивость к пластификации) основными цепями макромолекул и с малыми межсегментными промежутками.

Для полимеров с низкой кристалличностью, обусловленной множеством таких слоев с высокой селективностью и проницаемостью, создающих барьер, важным критерием является T_c. На величину T_c влияют структура как макромолекулы, так и супермакромолекулы (макромолекулярного агрегата). На макромолекулярном уровне на величину T_c влияют: природа групп, которые входят в состав главной цепи полимера; природа и размеры групп в боковой цепи, которые увеличивают энергию, требуемую для вращения; M, ММР и наличие какого-либо фактора в макромолекуле, который способен оказывать влияние на межмолекулярные ассоциаты (например, пространственные или когезионные силы). На супермолекулярном уровне имеют значение размер боковых заместителей; наличие и позиционная упорядоченность полярных групп (для образования побочной валентности); наличие соединений главной валентности (поперечные связи), а также присутствие внутренних (присоединяющихся) или внешних (свободно расположенных) пластификаторов. Наличие алифатических связей —С—С—, —С—О— или —OSiO— в полимерных цепях обусловливает гибкость (а, следовательно, и низкую T_c) благодаря способности этих атомов более или менее свободно вращаться вокруг этих связей. Любой фактор, препятствующий вращению, приводит к уменьшению текучести и увеличению T_c. Введение циклических структур,

особенно плоских ароматических колец, обусловливает значительное увеличение жесткости цепи. Даже метильные группы мешают вращению вокруг С—С-связи.

Так, температура стеклования для полипропилена (T_c=—27 °С) выше, чем для полиэтилена (T_c=—120 °С). С другой стороны, полиизобутилен имеет более низкую температуру (T_c=—65 °С), чем полипропилен, поскольку полиизобутилен имеет две метильные группы, присоединенные к одному и тому же атому углерода, из-за чего снижается дипольный момент (полярность). То же самое справедливо и для поливинилиденхлорида (T_c=—17 °С) по сравнению с поливинилхлоридом (T_c=+80 °С). Водородная связь является одной из сильнейших сил побочной валентности, приводящей к увеличению T_c. Поли-ε-капролактам, мало предрасположенный или вообще неспособный к образованию водородных связей, имеет T_c=—70 °С, тогда как найлон 6 характеризуется сильной способностью к образованию водородных связей и за счет наличия —CONH-групп имеет $T_c \approx 50$ °С.

Кристаллическое состояние для полимерных агрегаций является наиболее плотным. Поскольку идеальный кристаллит фактически лишен свободного объема, полагают, что наибольшее проникновение происходит непосредственно через матрицу кристаллита. Для областей ближнего и дальнего порядка, обусловливающих образование кристаллитов, требуется высокая степень упорядоченности химических групп, а также сегментного и молекулярного уровней. Это ограничивает кристалличность линейных и незначительно разветвленных макромолекул. Любая нерегулярность структуры на любом из этих уровней влияет двояко: либо приводит к ликвидации кристаллической структуры в целом, либо к ее ограничению отдельными доменами в объеме матрицы, где может возникнуть регулярная структура. Поэтому на практике идеальное кристаллическое состояние встречается редко; гораздо чаще наблюдается полукристаллическое состояние, которое можно рассматривать как аморфную массу полимера с внедренными в нее кристаллитами.

Следует отметить, что истинная природа и размер кристаллитов в барьерных слоях селективных мембран определены еще недостаточно. В дальнейшем (см. гл. 7) будет показано, что кристалличность в этих слоях максимально уменьшена и что присутствие кристаллитов прежде всего обусловливает уменьшение области, доступной для проникновения газов и жидкостей, и ограничение набухания аморфной массы, в которую они внедрены. В последнем случае кристаллиты являются эффективными поперечными связями. Кристалличность играет важную роль, когда речь идет о механических свойствах. Уменьшенные межмолекулярные расстояния, характерные для кристаллитов, приводят к увеличению когезии между молекулами и повышению таких характеристик, как прочность, предел прочности при растяжении и T_c. В самом деле, в отсутствие кристаллитов полиолефины при комнатной температуре имели бы каучукоподобные свойства. Присутствие кристаллитов в полиолефинах и полифторуглеводородах способствует развитию пор в технологических процессах растяжения и отжига, применяемых при производстве мембран Целгард [11] и Гоур-Текс [12] (см. гл. 8).

Для жесткоцепной линейной макромолекулы возможны три предельные конформации: статистический клубок, складчатая цепь и выпрямленная цепь. Согласно Ван Кревелену и Хофте-

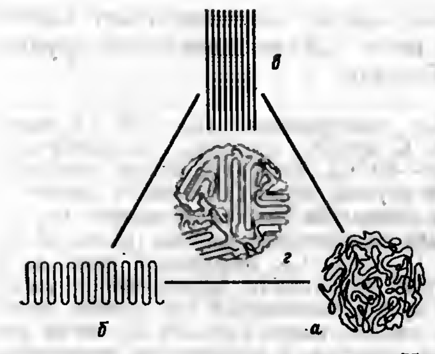


Рис. 4.10. Предельные конформации макромолекулы линейных полимеров [13]

зеру [4], бахромчатая мицелла представляет собой эффективную смесь этих конформаций (рис. 4.10).

Для синтетических и полимерных мембран особую важность представляют ламелярные кристаллиты со складчатой цепью в протомембранах Келгард и бахромчатая мицелла, которая, по-видимому, присутствует в полимерах с низкой степенью кристалличности. По своей конформации бахромчатая мицелла отличается от статистического клубка, который встречается в высокоэластическом и стеклообразном аморфных состояниях.

Знание морфологии важно для понимания проницаемости и селективности таких полимерных мембран, как плотные пленки (включая тонкие поверхностные слои асимметричных мембран на основе ацетата целлюлозы) и мембраны для диализа и разделения газов. Кристалличность влияет не только на процесс транспорта в материале, но и на различные химические и механические свойства, которые, в свою очередь, будут обусловливать изменение параметров мембраны во времени.

Модель бахромчатой мицеллы одно время широко использовалась для описания механических свойств и транспорта в плотных полимерных мембранах. По этой модели пленки поликристаллических полимеров рассматривались как кристаллические области, внедренные в аморфную матрицу. Изучением дифракции *X*-лучей (рентгеноструктурный анализ) было установлено, что протяженность идеально кристаллических областей не превышает нескольких сотен ангстрем и она меньше, чем длина полностью вытянутой полимерной цепи. Было высказано предположение, что кристаллиты содержат только части молекул. Впоследствии исследователи пришли к выводу, что полукристаллическая структура состоит из сложной единой фазы, в которой индивидуальные полимерные цепи присутствуют как в кристаллических, так и в аморфных областях. Однако в последнее время концепция полимерного монокристалла приобрела доминирующее влияние. По этой модели полимерные кристаллиты образуются из макромолекул, которые свертываются в форме спиралей. В таком положении индивидуальные молекулы уже не присутствуют одновременно в кристаллической и аморфной областях. В случае высококристаллических полимеров только концы цепей и незначительные нарушения в кристаллитах могут являться аморфными областями.

Как правило, наиболее приемлемым способом оценки кристалличности полимерных мембран является рентгеноструктурный «порошковый» анализ по методу Дебая и Шерера и Хала [14]. По этому методу мембрану помещают на пути пучка монохроматических параллельных рентгеновских лучей. Ввиду большей или меньшей статистической ориентации при правильно выбранном угле к кристаллу плоскость кристаллической решетки всегда будет доступна. На плоской фотопленке рентгенограмма представляет собой систему концентрических колец. После определения параметров решетки и интенсивностей отражения кристаллы классифицируют по системе, классу,

периоду идентичности и объемной группе, последовательно применяя теорию структуры кристалла с использованием табличных данных.

Полное описание кристаллической структуры полимерных мембран включает размеры элементарной ячейки макромолекулы, сокристаллитов (в %), размеры кристаллитов и их ориентацию. Объем элементарной ячейки макромолекулы устанавливают вычислением ее углов и осей. Центры тяжести составляющих атомов определяют путем Фурье-анализа электронных облаков различных атомов в элементарной ячейке. По однажды установленным размерам электронной ячейки можно рассчитать плотность идеально кристаллического полимера.

Процентное содержание кристаллической фазы можно довольно легко найти после измерения плотности, используя график зависимости плотности от степени кристалличности. На таком графике точку максимальной плотности определяют из значения, рассчитанного по размерам элементарной ячейки макромолекулы. Образцы, которые, как показал рентгеноструктурный анализ, являются предельно аморфными, используют для определения плотности в других экстремумах кривой. В случаях, когда кристаллическая и аморфная фазы имеют характеристические полосы в ИК-спектре поглощения, иногда можно заменить более длительные определения плотности изучением ИК-спектра. Определение доли объема полимера, находящегося в упорядоченном состоянии, заключается в непосредственных измерениях ширины пика на половине высоты или максимальной интенсивности пика.

Размеры кристаллита и его ориентация могут быть определены электронной микроскопией и рентгеноструктурными методами. При рентгеноструктурном анализе увеличение ориентации является причиной вырождения дифракционных колец в дуги и точки. Отклонения от микрокристаллического порядка можно наблюдать, используя дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), даже в тех случаях, когда размеры кристаллита слишком малы для определения рентгеноструктурным анализом.

Полимерные мембраны с высокой степенью кристалличности обычно менее проницаемы, чем аморфные мембраны. Считается, что молекулы пермеата, как правило, нерастворимы в кристаллических областях, и транспорт осуществляется в аморфной области. Поэтому кристаллизация приводит к уменьшению объема аморфного материала, в котором возможен перенос молекул пермеата, и увеличению извилистости пути через мембрану. Ласокий и Кобс [15] изменяли степень кристалличности полиэтилентерефталата, который можно резко охлаждать при переводе из расплавленного состояния в аморфное, путем отжига за различные интервалы времени при температуре несколько выше 100 °C. Было установлено, что стационарное проникание водяных паров через эти мембраны уменьшилось при возрастании кристалличности от 0 до 40%. Рейтлингер и Ярко [16] наблюдали обратную зависимость между плотностью полимера и проницаемостью в процессе изотермической кристаллизации натурального каучука. Проницаемость зависит от микрокристаллической структуры полимерной мембраны, что также обусловливает линейную зависимость между влагопоглощением и долей аморфной фазы в целлюлозе [17]. Более того, при гидролитическом или бактериальном разрушении полимерных мембран в первую очередь и в сильной степени воздействию подвержена аморфная область [18]. Это явление было положено в основу экспериментального метода определения способности к деструк-

ции, а следовательно, и определения количества аморфной фракции изучением кинетики гидролиза.

Соотношение кристаллической и аморфной фаз важно для механических свойств полимерных мембран [20], которые могут быть связаны с такими эксплуатационными характеристиками, как скорость убывания проницаемости во времени вследствие «холодного течения» [21]. Монокристаллам свойственны очень жесткие структуры, особенно в направлении их длинных осей. Однако размер кристаллов в поперечном направлении можно легко увеличить, преодолев силы Ван-дер-Ваальса между соседними цепями. Благодаря своей жесткости кристаллиты сдерживают уплотнение полимерных мембран, ведя себя как эффективные поперечные сшивки. Даже если кристаллиты рассматривать как идеальные эластичные области, неспособные к течению, находящиеся между ними аморфные области будут полностью подвергаться деформации. Степень деформации может сильно меняться в зависимости от внешних факторов, например температуры (ниже температуры стеклования жесткость аморфной области может быть значительной), а также наличия пластификаторов, которые способствуют возрастанию деформации [22]. Существуют также мезоморфные и паракристаллические области с разной степенью кристаллического порядка, оказывающие сопротивление деформации, — среднее по величине между сопротивлениями кристаллической и аморфной структуры.

Кристалличность в полимерных мембранах может быть обусловлена частично пространственной упорядоченностью составляющих их макромолекул и силами межмолекулярных взаимодействий. Во многих случаях резкое охлаждение расплава приводит к получению высокоаморфной пленки, которая может кристаллизоваться при отжиге при температуре выше T_c. Однако при быстром выделении из раствора выпариванием растворителя может также образоваться высококристаллический продукт в том случае, когда формование проходит из раствора, содержащего плохие высококипящие растворители, агенты, вызывающие набухание, или жидкости, в которых полимер не растворяется [23].

Когда речь идет о макромолекулярной агрегации, большое значение имеет существование связей между цепями полимера. Эти поперечные сшивки могут быть обусловлены первичными валентными силами (ковалентные поперечные связи) или более слабыми вторичными валентными силами, такими как солевые мостики, диполь-дипольные взаимодействия, и наличием кристаллитов (эффективные поперечные связи). Материалы с незначительным числом поперечных сшивок ведут себя как разветвленные полимеры. Они могут сохранять свои растворимость и эластичность и даже участвовать в образовании кристаллитов. Более сильносшитые полимеры уже теряют свои эластичность и растворимость, и при этом возрастает температура

стеклования T_c. Образование ковалентных поперечных связей особенно важно для случая ионообменных мембран, где такие связи должны противодействовать значительным силам набухания из-за присутствия фиксированных ионных зарядов [24].

Механическим свойствам полимерных мембран на ранних стадиях их разработки уделяли мало внимания; особое значение придавалось эксплуатационным характеристикам, таким как проницаемость, селективность. В результате не удалось добиться повышения прочности патронных фильтров, особенно тех, которые содержат микрофильтры с максимальной пористостью (а следовательно, с минимальной прочностью). Механические свойства зависят от строения химических групп, макромолекул, микрокристаллического и коллоидного уровней. Рассмотрим, например, значение структуры для одного из основных механических свойств — эластичности. Аморфные полимеры типа поликарбонатов и полисульфонов имеют характерную эластичность как в плотном, так и в пористом состоянии. Сильнокристаллические и сильносшитые полимеры, с другой стороны, имеют тенденцию к хрупкому состоянию. Поликристаллические полимеры могут быть отнесены к любому из этих классов в зависимости от природы сил молекулярного взаимодействия и способа, которым их перерабатывают. Например, разветвленный полиэтилен низкой плотности со слабыми когезионными силами проявляет соответствующую эластичность, поскольку подвижные аморфные области, не содержащие поперечных сшивок, проявляются как одна из форм внутренней пластификации со снятым напряжением. С другой стороны, поликристаллические полимеры, проявляющие склонность к образованию водородных связей, имеют тенденцию к повышению хрупкости, поскольку межмолекулярные и внутримолекулярные связи являются эффективными поперечными связями, а хрупкость пропорциональна плотности поперечных связей. Если набухшие в воде мембраны из целлюлозы и найлона 6,6 высушить, то капиллярные силы будут способствовать высокой концентрации эффективных поперечных связей, и в результате мембрана уплотнится и хрупкость ее повысится. Однако в том случае, когда сушку проводят, заменяя растворитель (например, часто заменяют изопропанол гексаном), плотность поперечных связей минимальна, а эластичность будет сохраняться и в сухом состоянии.

Механические свойства полимеров имеют большое значение как при растяжении, так и при сжатии. При растяжении оказывают влияние такие свойства, как модуль упругости, предел текучести, разрушающее напряжение, деформация текучести, относительное удлинение при разрыве (рис. 4.11). Эти свойства, в свою очередь, можно эмпирически связать с другим важным свойством — эластичностью. Например, полимеры с относительным удлинением при разрыве $\geqslant 10\%$ имеют эластичность, позволяющую скручивать материал без растрескивания. Модуль упругости является характеристикой прочности, т. е. способно-

сти выдерживать нагрузки без изменения размеров. Предел текучести связан с упругостью, т. е. со способностью материала испытывать воздействие иагрузки без образования остаточной деформации. Предел текучести — это точка, в которой упругая деформация переходит в пластическую; при этом слои в объеме кристаллита перемещаются относительно друг друга, что приводит к остаточной деформации. Разрушающее напряжеине является пределом прочиости материала при растяжении и характеризует способность материала переносить статическую нагрузку. Область под кривой в пределах упругих свойств материала является мерой упругости — способности поглощать энергию без образования остаточной деформации. Область под всей кривой характеризует прочность материала, т. е. его способность поглощать энергию и подвергаться большим остаточным деформациям без разрушения.

Механические свойства гиперфильтрационных мембран при сжатии представляют особый интерес, поскольку они подобны воздействиям, которым подвергаются мембраны в условиях эксплуатации. Исследования текучести при сжатии проводят для нахождения зависимостей между умеиьшением проницаемости и зиачениями предела текучести в процессе гиперфильтрации. Их можно определить графически по кривой в координатах иапряжение — деформация, проведя касательиую линию с наименьшим наклоном к S-образиой части кривой. Точка, в которой проведенная лииия касается кривой, соответствует пределу текучести (рис. 4.12). При определениом давлении иаклои кривой зависимости потока через мембраиу от продолжительности характеризует стабильиость мембраны (рис. 4.13). Два участка кривой представляют особый интерес: начальный участок, характеризующий быстрое падение величииы потока, которое

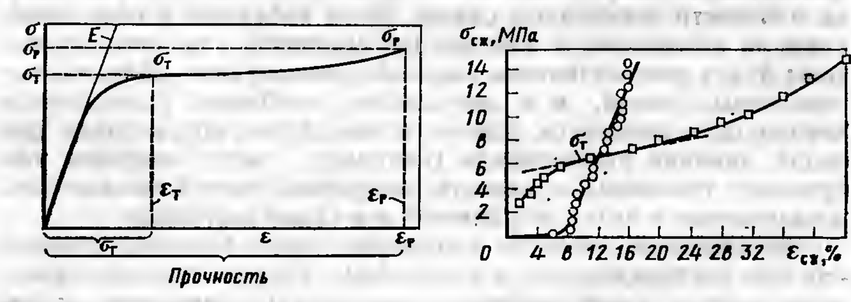


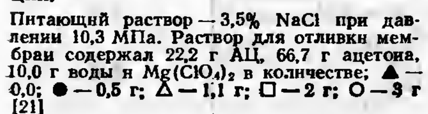
Рис. 4.11. Характеристики механических свойств полимеров на графике напряжение — деформация (σ—ε):

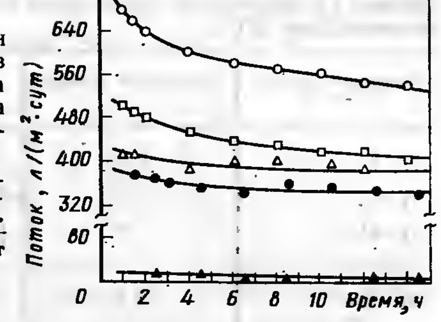
E — модуль Юнга; $\sigma_т$ — предел текучести (упругость); $\sigma_р$ — разрушающее напряжение (предел прочности при растяжении); $\varepsilon_р$ — удлинение при разрыве; $\varepsilon_т$ — деформация текучести

Рис. 4.12. Кривые сжатия ($\sigma_{сж}$—$\varepsilon_{сж}$) ацетатцеллюлозиых гиперфильтрациоиных мембраи [21].

Раствор для отливки мембран содержал 22,2 г АЦ (Е-398-3), 66,7 г ацетона, 10,0 г воды и $Mg(ClO_4)_2$ в количестве: ○ — 0,0 г; □ — 0,5 г

Рис. 4.13. Влияние концентрации агента, вызывающего иабухание, в растворе для отливки мембраи иа наклон кривой зависимости потока через мембрану при гиперфильтрации.


Питающий раствор — 3,5% NaCl при давлении 10,3 МПа. Раствор для отливки мембран содержал 22,2 г АЦ, 66,7 г ацетона, 10,0 г воды и $Mg(ClO_4)_2$ в количестве: ▲ — 0,0; ● — 0,5 г; △ — 1,1 г; □ — 2 г; ○ — 3 г [21]



происходит сразу же после подачи давления, и другой участок, который наблюдается через несколько часов после подачи давления. Существование в определенной степени аномальных положительных наклонов можно иаблюдать как после снятия давления, так и после предварительиого уплотнения (при давлении более высоком, чем рабочее), допускающего уменьшеине напряжения в процессе работы.

Вследствие большого размера и сложности макромолекулы можио рассматривать иа различных уровнях — макромолекулярные агрегаты, макромолекулярные, сегментные и химические группы. К самому простому уровню в мембранологии обычио относят химическую группу и группировку. Группировкой иазывают соединеиие атомов, которое проявляется как единое целое. Однако толкование группы или группировки довольно отиосительно и зависит от точки зреиия исследователя. Например, полиэтилен ПЭ можно рассматривать как соедиие ние метилеиовых (—CH_2—) групп. Зиачительно чаще его считают полимером, состоящим из этиленовых (—CH_2CH_2—) групп. В отдельиых случаях, иапример при сравнении с полигексаметилендиамидом адипиновой кислоты или с поли-ε-капролактамом, полиэтилеи можно рассматривать как соединение гексаметиленовых [—$(CH_2)_6$—] группировок. Вследствие этого составлеиие перечня большого числа группировок с различными размерами и полярностями считают нецелесообразным. Вместо этого выбраны основные принципы, следуя которым, будут рассмотрены важнейшие классы полимеров, представляющие интерес для мембранной технологии.

В основном все химические различия между перспективными полимерными материалами можно свести к различиям химических групп в полярности и (или) в стерических эффектах. Полярность, которая определяется неравномерностью в распределении электронов, количественно описывается терминами полярной группы — такими как плотность заряда, дипольный момент (табл. 4.2), а способность к образованию водородных связей еще и такими объемными электрическими свойствами, как диэлектрическая постоянная и ионообменная емкость, и поверх-

Таблица 4.2. Влияние полярных групп на межмолекулярное взаимодействие [9]

Полярная группа (+ — —)	Дипольный момент D	Полярная группа (+ — —)	Дипольный момент D
H—F	1,9	>C=NH	2,5
H—Cl	1,1		
H—O—	1,6	$N\langle^{O}_{O}$ (NO_2)	3,9
H—S—	0,9	—C≡N	3,8
H—N<	1,6	>C—O—C<	0,9
>C—Cl	1,7		
H—C≡	0,4	>C—N=O	1,9
>C=O	2,5	>C=S	3,0
>C—F	1,5		

ностными свойствами, например парахором и критическим поверхностным натяжением.

Ниже приведены данные о способности химических групп к образованию водородных связей [9]:

Доноры протонов		Акцепторы протонов	
F—H	Сильная →	O=C<	Сильная
—O—H	»		»
>N—H	»	O(H)(R)	»
R_3C—H	Слабая, если R=C или H →	NR_3	»
R_3C—H	Сильная, если R=F или Cl →	$O=N(=O)$—	»

Более того, из-за сильного влияния полярности на растворимость и проницаемость все эти свойства, в свою очередь, связаны с параметром растворимости Гильдебранда δ и его различными составляющими (см. гл. 5). Диэлектрическая постоянная ε склонна к возрастанию с увеличением параметра δ.

Ниже приведены типичные значения диэлектрической постоянной ε и параметра δ для различных полимеров:

	ε	δ
Политетрафторэтилен	2,1	6,35
Полиэтилен	2,3	7,9
Полистирол	2,6	8,6
Полиэтилентерефталат	2,9	10,7
Триацетат целлюлозы	3,2	9,3
Найлон 6,6	4,0	13,9

Эти корреляции по существу имеют качественное значение, поэтому дают возможность исследователю понять лишь общие тенденции, без точного определения значений параметров.

Нейтральные полимеры являются диэлектриками и изоляторами, в то время как ионообменные полимеры являются проводниками электричества, особенно в присутствии воды. С другой стороны, иономеры могут обладать свойствами как одного, так и другого классов. При низких емкостях они обладают диэлектрическими свойствами, а при высоких емкостях [$\geqslant$10% (мол.) ионогенных групп] являются проводниками. Для полимеров с высокой емкостью образование ионных кластеров предпочтительнее для материалов с низкой T_c, поскольку у них ярко выражена гибкость цепей. Образование кластеров менее вероятно для иономеров с высокой T_c. Таким образом, полярность полимера играет важную роль и для гиперфильтрационных мембран, которые должны обладать диэлектрическими свойствами, и для электродиализных мембран, где требуется высокая проводимость. Следует также отметить, что полярные группы, особенно ионогенные группы типа $SO_3^-M^+$, оказывают значительное влияние на механические свойства полимеров для мембран.

Вследствие слабых когезионных сил неполярные молекулы, как правило, будут более гибкими и более пространственно свободными. Однако существуют и исключения, когда влияние полярных эффектов и стерические влияния не усиливают друг друга, а действуют в противоположном направлении. Так, например, поливинилацетат, несмотря на полярность, из-за стерических затруднений (вследствие произвольного расположения массивных ацетатных групп) неспособен к кристаллизации. С другой стороны, полиэтилен, несмотря на слабые силы когезии, имеет простую высокосимметричную структуру, что способствует его легкой кристаллизации.

4.2. НЕЙТРАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Полиэтилен (ПЭ) характеризуются низкими энергией когезии (δ=7,9) и температурой стеклования T_c (—120 °C), но высокой кристалличностью. Существуют сотни разновидностей полиэтилена, различающихся степенью разветвленности (а следовательно, плотностью и кристалличностью), молекулярной массой, мо-

Таблица 4.3. Свойства полиэтилена различных типов

Тип полиэтилена	Метод получения	Плотность, г/см³	Молекулярное строение (число ответвлений на 1000 атомов углерода)	Кристалличность, %
Разветвленный	Высокое давление	Низкая (0,91—0,96)	30 ответвлений (коротких и длинных)	50—60
Фирмы «Циглер»	Низкое давление	Средняя (0,940—0,955)	5—7 ответвлений (короткие боковые цепи)	>80
Фирмы «Филипс»	То же	Высокая (≫0,958)	Линейное (без ответвлений)	>90

лекулярно-массовым распределением, а также наличием примесей. Как правило, различают три специфически различных типа полиэтилена (табл. 4.3). Все типы полиэтилена, особенно типы с повышенной плотностью, обладают превосходной стойкостью к воздействию растворителей с энергией когезии $\delta > 9{,}6$.

Растрескнванне пленки или мембраны из ПЭ при воздействии химическнх сред происходнт при значительно меньших нагрузках, чем в отсутствие внешних факторов [6]. Прежде это считалось иеисправимым иедостатком полиэтилена. Однако было устаиовлено, что существеиного измеиеиия свойств можно добиться включеиием иебольших количеств второго олефниа (иапрнмер, пропилена или 1-бутена). Влияиие второго моиомера заключается в создаиии регулируемого числа короткоцепиых ответвлеиий при одновремеииом умеиьшении кристалличиости и размеров кристаллита. Несмотря иа заметную кристалличность, проиицаемость полиэтиленовых плеиок поиижениой плотности для газов такого же порядка, как и у эластомеров. Очевидио, это является результатом слабых сил когезии в аморфных областях, которые обусловливают значителыиую подвнжиость сегментов. С другой стороны, для полиэтиленов с высокой степеиью кристалличиости и повышеииой плотиостью проиицаемость в 5 раз меньше, поскольку в иих только $^1/_5$ часть объема иаходится в аморфиом состояиии. Вследствне более высокой проницаемости полиэтилеиы пониженной плотиости с бо́льшим успехом можно использовать для газоразделения, поскольку для проведения процесса требуются иепористые слои.

Для пористых мембран Келгард [11], изготовлениых вытяжкой полукрнсталлическнх пленок (см. гл. 8), прониканне происходит, вероятнее всего, в мнкрокрнсталлнческих полостях, имеющих субмнкронные размеры, а не через свободный объем в аморфной фазе. В ПЭ третнчные атомы углерода расположены в узлах разветвления, вследствие чего они подвержены окислению, хотя в значнтельно меньшей степени, чем в некоторых аиалогнчных полимерах, например в полнпропилеие. Полнэтилеи пониженной плотности умеренно растворим в тетрахлорметане н бензоле при температурах иижe 100 °С, однако не нспользуется на практике для отливки мембраны. Полнэтилен поннженной плотности достаточно хорошо растворим при 220 °С в жирном диоксиэтиламине [25], что позволяет изготавлнвать на его основе как асимметрнчные, так и мнкропористые фазоинверснонные мембраны (см. гл. 7). Полнэтилен менее пригоден для нзготовления мембран, чем сходный с ннм полипропилен (ПП). Однако вследствие того что ПЭ содержит меньшее число третичных атомов углерода, чем ПП, он более устойчив к стерилнзации γ-облученнем [3], что важно при использовании микропорнстых мембран в медицине. В то время как полнпропнлен легко разрушается прн облученин ($\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ н $\overline{M}_z$ снижаются), полиэтнлен не только подвергается деструкции ($\overline{M}_n$ уменьшается), но в нем происходит образование поперечных сшивок ($\overline{M}_w$ н $\overline{M}_z$ увелнчиваются).

Кроме образования гомополимеров и сополимеров с разными олефинами этилен сополимеризуется также с другими мономерами. Так, промышленность производит ряд сополимеров этилена и винилацетата (ВА). С увеличением концентрации ВА кристалличность сополимера уменьшается. Сополимеры, содержащие 45% ВА, являются каучуками, а содержащие от 10 до 30% ВА, находятся в воскообразном состоянии. Тем не менее полимеры, содержащие только около 3% ВА, можно рассматривать как модифицированный ПЭ пониженной плотности. В последнее время были получены сополимеры этилена и винилового спирта (ЭВС), которые, по-видимому, представляют бо́льший интерес для использования в качестве мембран, чем исходные сополнмеры.

Сополимеры этилена и акриловой кислоты, содержащне ионы Na^+ н Zn^+, были первыми иономерными полимерами, выпущениыми в промышленных масштабах [26]. Группы $-COO^-$ в присутствии неорганических противоионов обусловливают поведение иономеров как поперечно-сшитых материалов, характеризующихся большей вязкостью и температуростойкостью, чем немодифицированный полиэтилен, однако они сохраняют термопластичные свойства при температуре плавления. Некоторые виды иономеров можно даже сформовать в виде тонких пленок из толуол-изобутанольного раствора. Вследствие меньшей кристалличности (по сравнению с ПЭ) иономеры являются более проницаемыми для газов.

Полипропилен — высокообъемный стереорегулярный изотактический полимер — все с большим успехом используется для изготовления мембран в процессе Келгард (см. гл. 8) и термическом фазоинверсионном процессе [25]. Как и ПЭ, полипропилен растворим в диоксиэтиламине при температурах ≈200 °С, однако имеет ряд преимуществ перед ПЭ: T_c почти на 50 °С выше (что означает более высокий предел температуры эксплуатации), характеризуется бо́льшими эластичностью, устойчивостью к разрушающему действию окружающей среды и более низкой плотностью. К недостаткам ПП можно отнести слишком высокую температуру хрупкости (≈0 °С) и бо́льшую подверженность деструкции при окислении и облучении. Однако при сополимеризации этилена (до 3%) с пропиленом образуются блок-сополимеры, называемые полиалломерами [6], которые имеют повышенные ударную вязкость и температуру хрупкости (≈−20 °С для образцов с высокой вязкостью).

Несмотря на то что изотактический ПП — жесткий кристаллический полимер с высокой $T_{пл}$ и высокой устойчивостью к воздействию растворителей, образующийся вместе с ним атактический ПП является аморфным полимером, который можно экстрагировать гексаном. Торговый изотактический ПП имеет 90—95%-ю кристалличность. Процентное содержание изотактического материала часто характеризуют изотактическим индексом, значение которого определяют по процентному содержанию полимера, который нерастворим в n-гептане. Следует отметить, что D- и L-модификации могут кристаллизоваться вместе.

Таблица 4.4. Нейтральные фторсодержащие полимеры для мембран

Полимер	Структура (элементарное звено)	$T_{пл}$, °C	Температура эксплуатации, °C	Формы для изготовления мембран	Условия обработки
ПТФЭ	$—(—CF_2CF_2—)—$	327	260	Порошки, водная дисперсия	Прессование (13,8—68,9 МПа) таблетки (спекание при 360—380 °C)
				Лигроиновая паста	Плунжерная экструзия
ПФЭП	$—CF_2CF_2;\ CF_2CF(CF_3)—$	290	200	Порошки, водная дисперсия	Экструзия
ППФА	$—CF_2CF_2CF(OR_f)CF_2CF_2—$, где $R_f = —C_nF_{2n+1}$		260	Порошки	»
ПЭХТФЭ	$—CH_2CH_2CF_2CF(Cl)—$	245	180	»	»
ПЭТФЭ	$—(—CH_2CH_2CF_2CF_2—)—$	270	180	»	»
ПВДФ	$—CH_2—CF_2—$	170	150	Таблетки+ +порошки	Мокрое фазоинверсионное формование (растворители — ТЭФ, ДМФА, ДМА)

Отмечено, что увеличение молекулярной массы по-разному влияет на свойства полипропилена. Плотность расплава и ударная вязкость увеличиваются, но при этом снижаются твердость, жесткость, предел текучести и T_c. Последнее объясняется более низкой способностью к кристаллизации материала с высокой M. Наряду с использованием ПП в качестве мембранного материала для разделения перспективно использование микропористого ПП, полученного при термическом фазоинверсионном процессе, в процессах контролируемого выделения [27].

Фторсодержащие полимеры. Химическое строение, формы, температурные характеристики и условия переработки для перспективных нейтральных фторсодержащих полимеров для мембран приведены в табл. 4.4.

Важные классы перфторированных иономеров будут обсуждены отдельно в следующем разделе этой главы. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) — линейный полимер, малоразветвленный или совсем без разветвлений [28].

Вследствие того что атом фтора слишком велик для того, чтобы находиться в плоской зигзагоподобной конфигурации кристалла ПЭ, макромолекула принимает закрученную конфигурацию с атомами фтора, компактно навитыми вокруг основной углеродной цепи. Плотная упаковка фтористых групп приводит к образованию жестких молекул и высококристаллических агрегатов с высокими $T_{пл}$ и термостойкостью. Несмотря на очень слабые силы когезии ($\delta = 6{,}2$), не найден растворитель ПТФЭ при комнатной температуре, а предел прочности и сопротивление ползучести не столь высоки, как у других полимеров с сопоставимыми $T_{пл}$. При повышенных температурах ПТФЭ растворим во фторированных керосинах, т. е. в некоторых смесях его собственных олигомеров. Молекулярные массы ПТФЭ чрезвычайно высоки (400 000—9 000 000). ПТФЭ с более низкими молекулярными массами используется для получения мембран с превосходными механическими свойствами. Гранулы ПТФЭ (диаметром $\approx 0{,}2$ мкм) в лигроиновой пасте экструдируют в плунжерном экструдере. Полученную тонкую пленку нагревают для удаления лигроина, спекают и вытягивают для образования пор в межкристаллических областях (см. гл. 8). Поливинилиденфторид (ПВДФ) — другой фторполимер, использующийся в промышленных микрофильтрационных мембранах [29], — отливают из растворов в диметилацетамиде (ДМА) или диметилформамиде (ДМФА) в процессе мокрого фазоинверсионного формования (см. гл. 5 и 7). Несмотря на отсутствие промышленных способов получения, прекрасные мембраны для ультрафильтрации, изготовленные мокрым формованием, были разработаны с применением триэтилфосфата (ТЭФ) в качестве растворителя и глицерина в качестве порообразователя [30]. Другие полимеры, как, например, полифторэтиленпропилен (ПФЭП) и полиперфторалкокси (ППФА), имеют свойства, подобные свойствам ПТФЭ, но к тому же обладают термопластичностью при переработке. ППФА предпочтительнее ПФЭП при температурах выше 150 °C. Перспективный для изготовления мембран полиэтиленхлортрифторэтилен (ПЭХТФЭ) характеризуется значительно более высокими прочностью, износостойкостью и сопротивлением ползучести, чем другие фторполимеры. Его механические свойства подобны свойствам найлона 6. Атомы хлора в объеме пространственно затрудняют смещение полимерных цепей. Несмотря на это, ПЭХТФЭ набухает в горячих хлорированных растворителях и разрушается при воздействии горячих аминов.

Фторированные полимеры и сополимеры для мембран более стабильны в большинстве химических агентов и сред, чем полимеры любого другого класса. Кроме того, они гидрофобны и устойчивы при повышенных температурах. Однако высокая стоимость фторполимеров ограничивает их использование. Их

применяют лишь в тех процессах, в которых мембраны из других менее дорогих материалов не будут удовлетворять требованиям эксплуатации. Одна из таких областей — микрофильтрация химикатов для электронной промышленности.

Акриловые полимеры ($CH_2{=}CRX$, где $R{=}H$, CH_3 или CH_2CH_2OH и $X{=}COOH$, $COOCH_3$ или CN) представляют интерес как материалы для изготовления мембран. В первую очередь это обусловлено стабильностью основной цепи (—С—С—). У полярных групп, которые сами по себе довольно стойки к агрессивному воздействию среды, обычно наблюдается протекание какого-либо деградационного процесса. Кроме того, акриловые полимеры охватывают большую область материалов: от растворимых в воде (как, например, полиакриловая кислота), сильно гидрофильных, но нерастворимых гидрогелей полиоксиэтилметакрилата (ОЭМА), до полярных, но гидрофобных полимеров, таких как, иапример, полиметилметакрилат (ПММА) и полиакрилонитрил (ПАН). Сополимеры также находят применение и для регулирования набухания, как в случае диметилакрилата тетраэтиленгликоля, который используют для образования поперечных сшивок у ОЭМА гидрогелей, для иарушеиия порядка и (или) увеличения гидрофильиости сильиокристаллических и гидрофобных полиакрилонитрилов. Накоиец, иекоторые акриловые мономеры добавляли для образоваиия боковых групп к исходным полимерам, как, иапример, для образоваиия метакрилата ацетата целлюлозы (МАЦ) из ацетата целлюлозы и хлорангидрида метакриловой кислоты.

Полнакрнловая кнслота н несколько более слабая полнметакриловая кислота относятся к слабокнслотиым катнонитам. Поскольку спецнальный раздел кннгн посвящен нонообменным полимерам, в этом разделе необходнмо только указать, что онн были нзучены и как гндрофнльные сомономеры для прививкн на гидрофобные подложки мембран [31], и как гндрофнльные промежуточные соединення для предотвращеиня проннкновення в слой микропористой подложки нз нитрата целлюлозы разбавлеиных растворов трнацетата целлюлозы, которые использовалн для отлнвки ультратонкнх плеиок [32]. В промышлеиности эти полимеры находят применение в совокупности с дннамнчески образоваиными мембранами нз оксида цнрконня [33]. Важное применение слабокнслотных катионообменных полимеров в мембранах осиовано на «защите» сильнокнслотных катионитов прн совместной эксплуатации с ними. Поскольку сульфокислотные группы несут сильный отрицательный заряд, они имеют тенденцию к необратимому связыванию поликатнонов, т. е. к иеобратимому загрязнеиию. Эта тенденция к необратнмому загрязнению уменьшается, если вошедшнй полнкатион в первую очередь сталкивается со слабокислотной группой, образуя меиее прочный комплекс. Во время цикла регеиерации такие слабосвязанные комплексы могут быть разрушены, что способствует увелнчению срока службы мембраны [34].

Гидрофильные полимеры (гидрогели). Благодаря иизкой химической активности, высоких прочности и проницаемости гидрогели (гидрофильные полимеры, приготовленные из мономеров типа оксиэтилметакрилата) могут быть с успехом использованы в медицинских целях [35, 36]. Гидрогели — типичный пример таких полимерных веществ, которые, являясь раствори-

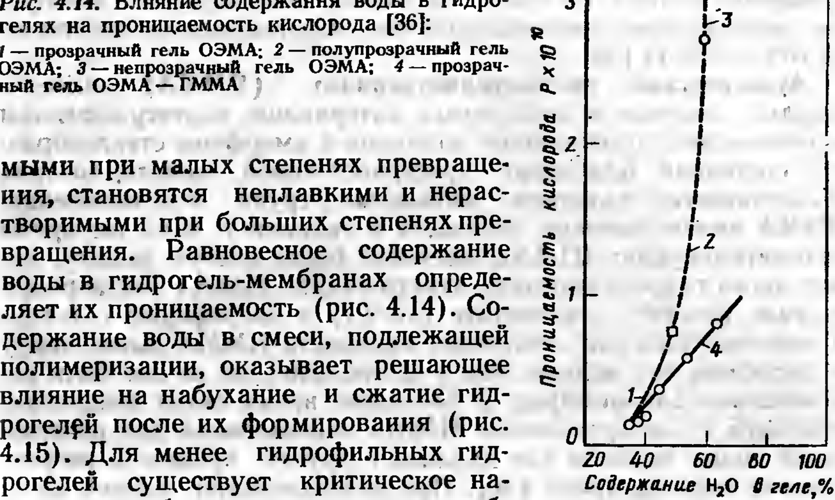


Рис. 4.14. Влияние содержания воды в гидрогелях на проницаемость кислорода [36]:

1 — прозрачный гель ОЭМА; *2* — полупрозрачный гель ОЭМА; *3* — непрозрачный гель ОЭМА; *4* — прозрачный гель ОЭМА — ГММА

мыми при малых степенях превращения, становятся неплавкими и нерастворимыми при больших степенях превращения. Равновесное содержание воды в гидрогель-мембранах определяет их проницаемость (рис. 4.14). Содержание воды в смеси, подлежащей полимеризации, оказывает решающее влияние на набухание и сжатие гидрогелей после их формироваиия (рис. 4.15). Для менее гидрофильных гидрогелей существует критическое начальное разбавление, при котором образуется гель, не изменяющий своего объема после формоваиия. С увеличением гидрофильиости геля это критическое зиачеиие возрастает. Однако существует точка, после которой гидрофильиость измеияется такнм образом, что гели будут иабухать. Содержаиие воды в гидрогелях умеиьшается с увеличеиием коицеитрации сшивающего агеита в растворе моиомера (рис. 4.16) и возрастает с увеличением коицеитрации иинциатора полимеризации (рис. 4.17).

Проиицаемость практически пропорциоиальиа содержанию воды в прозрачиых (гомогеиных) гелях, одиако оиа зиачительио повышается в полупрозрачиых и иепрозрачиых гелях со сравиимыми степеиями иабухаиия. Эта разность в увеличении проиицаемости свидетельствует о том, что плотиая (гомогенная) структура мембраны стала гетерогеииой структурой, состоящей из малоустойчивых пустот в агрегатах из частиц микрогеля (см. гл. 7).

Полиакрилонитрил и сополимеры акрилоиитрила, содержащие несколько мольных процентов другого мономера (для увеличения податливости при обработке и эластичности), были переработаны путем мокрого формования из раствора для получения ультрафильтрациоиных мембран в форме трубок [37] и полых волокон [38]. Полиакрилонитрильные мембраны стойки как к гидролизу, так и к окислению. Группа CN является сильнополярной группой, в результате чего параметр Гильдебранда чрезвычайно высок ($\delta=12{,}3$). Следует отметить, что ПАН является частично гидрофобным полимером, хотя понятие «полярность» неправильно отождествляли с «гидрофобностью». Типичные растворители ПАН — ДМФА ($\delta=12$) и 95%-й HNO_3. Акрилонитрил также был сополимеризован с рядом ионогенных мономеров (см. гл. 5), среди которых следует отметить металлил-

сульфонат натрия (МАСН), поскольку гемодиализные мембраны, выпускаемые промышленностью, изготовлены из сополимера АН и МАСН [39].

Атактический полиметилметакрилат (ПММА) является твердым, жестким и прозрачным материалом, подтверждающим возможность существования полимера в аморфном стеклообразном состоянии. Благодаря пространственной защите, которая обеспечивается наличием метильных групп в α-положении, ПММА имеют высокую стойкость к гидролизу. В то же время полиметилакрилат (ПМА), имеющий более слабую защиту, может легко гидролизоваться. Атактический ПММА растворим в толуоле ($\delta=8{,}8$), этилацетате ($\delta=9{,}1$) и хлороформе ($\delta=9{,}3$). Вследствие того что остаточная прочность ПММА выше, чем у полистирола (но меньше, чем у целлюлозы), он не мог быть рекомендован для мембран. В последнее время смеси синдиотактического и изотактического ПММА использовали для изготовления полых волокон для диализа и других процессов регулирования состава крови [40]. При использовании смесей из-за структурной упорядоченности полимеров они не смешивались в растворе, что приводило к усилению взаимодействия в системе полимер — полимер, и в свою очередь обусловило возможиость инверсии фаз и приготовления микропористых мембран. Попытки проделать то же с атактическим ПММА не увенчались успехом, так как вследствие отсутствия у него структурной упорядочениости происходило сильное взаимодействие в системе полимер — растворитель, что приводило к значительному уплотнению во время обессоливания.

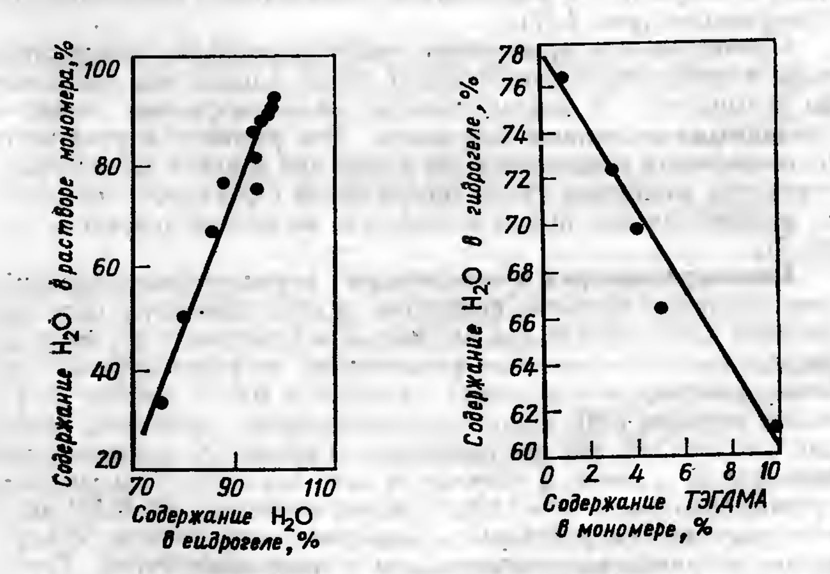


Рис. 4.15. Зависимость содержания воды в растворе мономера от содержания воды в гидрогеле метакрилата глицериия [35]

Рис. 4.16. Зависимость содержаиия воды в гндрогеле от содержаиия сшивающего агеита в моиомере [35]

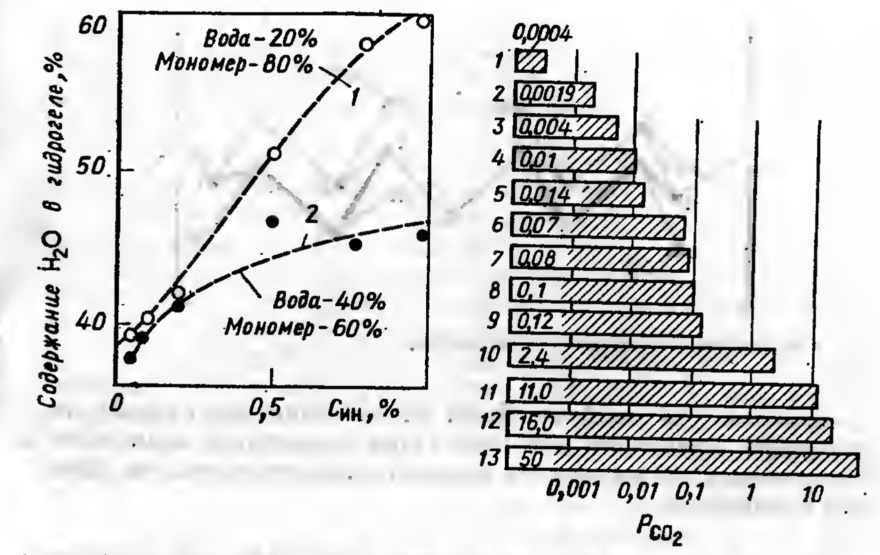


Рис. 4.17. Зависимость содержання воды в гидрогелях ОЭМА от концентрации иинциатора полимеризации $C_{ин}$ [36]:

1 — 20% H_2O, 80% мономера; *2* — 40% H_2O, 60% мономера

Рис. 4.18. Проницаемость диоксида углерода в различных полимерах [41]:

1 — тефлон; *2* — милар; *3* — найлон 6; *4* — поливиниловый спирт; *5* — поливинилхлорид; *6* — метилцеллюлоза; *7* — ацетат целлюлозы; *8* — полиэтилен высокой плотности; *9* — полистирол; *10* — натуральный каучук; *11* — фторсилоксан; *12* — полиметилсилоксанполикарбонат; *13* — диметилсилоксановый каучук

Силоксаны, или полиорганосилоксаны, являются термически стабильными, гидрофобными органометаллическими полимерами, характеризующимися самым слабым взаимодействием в системе полимер — полимер ($5<\delta<6$) среди всех доступных потребителю полимеров. Это явление, обусловленное гибкостью главной цепи

$$-\left[-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\right]-$$

приводит к низкой T_c (—80 °C) и образованию аморфной каучукоподобной структуры в высокомолекулярных полидиметилсилоксанах. Мембраны из силоксанового каучука значительно более проницаемы для газов, чем мембраны из любого другого полимера (рис. 4.18). Однако силоксановые эластомеры имеют плохие механические свойства и в виде тонкой пленки настолько подвержены порообразованию, что для обеспечения целостиости требуется применение многократных слоев. В результате этого силоксановые гомополимерные эластомеры являются плохим

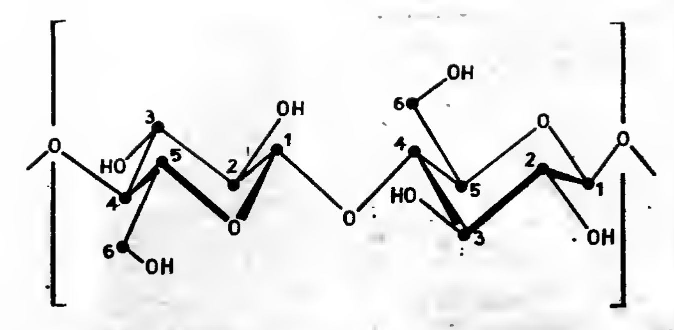


Рис. 4.19. Химическая структура целлюлозы

материалом для мембран. Были разработаны два способа, позволяющие преодолеть эти недостатки и получить возможность использовать преимущества высокой газопроницаемости, присущей силоксанам.

Первый из них заключается в синтезе блок-сополимеров, включающих жесткие блоки другого полимера, например бисфенол-А поликарбонат [42] или полисульфон [43], которые сами имеют достаточно высокую газопроницаемость и одновременно придают пленкообразующие свойства сополимерам, значительно превосходящие свойства силоксановых гомополимеров. Доступные полидиметилсилоксанполикарбонат сополимеры имеют превосходную газопроницаемость, и их можно отлить из раствора, получая тонкие бездефектные мембраны. Несмотря на то что проницаемость сополимеров составляет только примерно $1/3$ от проницаемости силоксанового гомополимера, ее можно повысить путем использования более тонких сополимерных мембран. Существует ряд полимеров, у которых с возрастанием концентрации силоксана проницаемость увеличивается, а прочность уменьшается. Свойства мембраны можно также варьировать изменением природы растворителя для формования. Если в качестве растворителя используют гексан ($\delta=7{,}2$), силоксановые блоки будут представлять собой непрерывную матрицу, и полученная пленка будет более эластичной, чем в случае использования метиленхлорида ($\delta=9{,}7$) в качестве растворителей для поликарбонатных блоков [43].

Второй способ состоит в использовании силоксановых мономеров и (или) олигомеров и образовании *in situ* целостной силоксановой мембраны, являющейся частью композиции с подложечной мембраной. Последняя может сама функционировать как основной полупроницаемый барьер; в этом случае силоксановая мембрана прежде всего обеспечивает целостность, т. е. отсутствуют большие участки с меньшей селективностью [44]. С другой стороны, подложечная мембрана может быть просто прочной микропористой подложкой для легко разрушающейся, но проницаемой силоксановой мембраны.

Целлюлоза является повсеместно встречающимся природным высокомолекулярным полимером, состоящим из звеньев ангидроглюкозы, соединенных друг с другом β-1,4-глюкозидными связями (рис. 4.19). Половина ангидроглюкозы имеет циклическую структуру и состоит из звеньев, профиль которых напоминает кресло. Все ее боковые группы, один первичный и два вторичных гидроксила, а также β-глюкозидный кислород находятся в экваториальном положении. В результате такого строения целлюлоза и ее производные являются линейными, стержнеподобными, негибкими молекулами [45]. Целлюлоза является полимером, широко используемым для получения мембран, применяемых в диализных (преимущественно в гомодиализных) процессах.

Для изготовления мембран целесообразно использовать хлопковые очесы [46] с высокой концентрацией α-целлюлозы.

Большое число гидроксильных групп обусловливают сильные гидрофильные свойства целлюлозы, поэтому набухшие в воде целлюлозные мембраны проявляют характер гидрогеля. Однако вследствие регулярности структуры и способности гидроксильных групп образовывать водородные межмолекулярные связи целлюлоза не растворяется в воде. Это вызвано тем, что содержащиеся в целлюлозе кристаллиты действуют как эффективные поперечные связи.

Основным растворителем для изготовления целлюлозных мембран является медноаммиачный раствор. Кроме того, применяются такие редкие растворители, как смесь ДМСО и параформальдегида [47], N-оксид-N-метилморфолин [48] и 5—8%-й раствор LiCl в ДМА [49].

Целлюлоза является полимером с высокой реакционной способностью, что позволяет модифицировать ее путем проведения реакций соответствующих мономеров с активными водородами трех гидроксильных групп ее боковой цепи. Полученные таким путем соединения называют производными целлюлозы. Поскольку существуют три потенциальных точки для присоединения мономеров, не все из которых должны быть заняты, возможно образование ряда производных с различными степенями замещения (СЗ). В продукте со СЗ=3 были модифицированы все три гидроксильные группы, в то время как степень замещения целлюлозы равна нулю.

Наиболее резко кристалличность выражена при максимальной упорядоченности структуры, т. е. в случае крайних значений СЗ. Со значений СЗ<3 кристалличность уменьшается до тех пор, пока при значениях 0,6<СЗ<0,8 кристаллический порядок не исчезает полностью, и полимер станет растворим в воде.

Для изготовления мембран обычно используют полимеры со СЗ от 2,3 до 2,8. При СЗ>2,75 полимер считают трехзамещенным. Примеры с СЗ=3 получают с трудом, и они плохо поддаются обработке.

Среди производных целлюлозы наибольшее значение для изготовления мембран имеют неорганические и органические эфиры целлюлозы — соответственно нитратцеллюлоза и ацетаты целлюлозы (или смеси ацетатов целлюлозы). Представляют интерес также растворимые в органических растворителях эфиры целлюлозы, например этилцеллюлоза. Растворимые в воде эфиры целлюлозы, например гидроксиэтил- и гидроксипропилцеллюлоза, иногда используют в качестве смачивающих агентов для мембран из целлюлозных и нецеллюлозных полимеров.

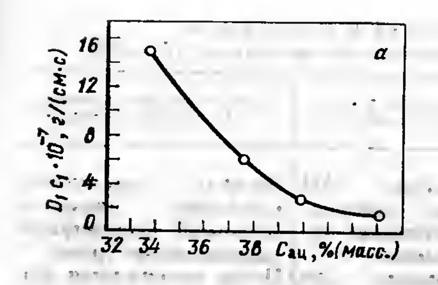
9*

Нитрат целлюлозы (НЦ), или нитроцеллюлоза, был первым синтетическим полимером, нашедшим применение для производства синтетических мембран [45]. Ранее он широко использовался наряду с камфорой для производства пластмасс (целлулоида), однако впоследствии был заменен более дешевыми и менее горючими материалами. В настоящее время широко используется для приготовления бездымного пороха и для лакокрасочных покрытий. Его конкурентоспособность с другими соединениями для использования в качестве покрытий обусловлена высокими прочностью, прозрачностью и адгезией.

В течение длительного времени нитрат целлюлозы был основным полимером, используемым для изготовления фильтрационных мембран. Такое положение сохраняется и до настоящего времени, хотя конкурентоспособны и другие полимеры, например найлон.

Для производства мембран используется нитратцеллюлоза марок Тип RS и Тип E (содержание азота — от 11,8 до 12,3%; СЗ≈2,5). Эти полимеры являются кислотами Льюиса; имеют $\delta \approx 10{,}5$; растворимы во многих дешевых органических растворителях (например, ацетоне или метилацетате), но незначительно растворимы в спиртах. Для НЦ существует широкий диапазон значений вязкости. Микрофильтрационные мембраны из НЦ более хрупкие, чем аналогичные мембраны из найлона, полисульфона или некоторых акриловых сополимеров. Для решения этой проблемы разрабатывают мембраны из НЦ с улучшенной эластичностью. Вследствие высокой растворимости НЦ мембраны из этого материала, вероятно, можно использовать только в водных растворах, однако это не всегда подтверждается на практике. Например, мембраны из НЦ можно использовать для фильтрации растворов, содержащих спирты. Они характеризуются высокой стойкостью в хлорированных углеводородах, которые являются растворителями и агентами, вызывающими набухание таких полимеров, как полисульфон, поликарбонат и поливинилиденфторид. Не находит объяснения тот факт, что микрофильтрационные мембраны из НЦ более устойчивы к усадке во время обработки в автоклаве, чем мембраны из триацетата и ацетата целлюлозы.

Ацетаты целлюлозы. Для получения первичного ацетата целлюлозы (триацетата) проводят ацетилирование целлюлозы до СЗ≈2,8 (содержание ацетильных групп составляет 43%). Триацетат целлюлозы (ТАЦ) используется преимущественно для получения микрофильтрационных и гиперфильтрационных мембран и мембран для электрофореза. Для процессов гиперфильтрации его используют как самостоятельный материал в форме полых волокон, так и в смесях с ацетатом целлюлозы со степенью замещения, равной 2,5 (40% ацетильных групп). Триацетат целлюлозы характеризуется высокими степенью упорядоченности структуры и способностью к кристаллизации в том случае, когда он отлит в виде плотной пленки из одного рас-



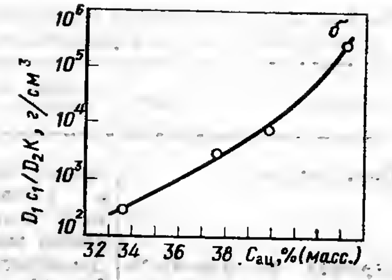


Рис. 4.20. Зависимость проницаемости воды (*а*) и хлорида натрия (*б*) от содержания ацетильных групп $C_{ац}$ при 25 °С [50]

творителя и отожжен. Однако полагают, что после мицеллообразования при формовании фазоинверсионных мембран он в большей степени является аморфным материалом.

Триацетат целлюлозы является основанием Льюиса с $\delta = 9{,}5$, поэтому он растворим в кислотных растворителях, например метиленхлориде ($\delta = 9{,}7$) и хлороформе ($\delta = 9{,}3$). Он также растворим в трифторэтаноле, подкисленном спирте и в некоторых сильных апротонных растворителях, например диметилформамиде (ДМФА) и в N-метилпирролидине (N-МП); совсем не растворяется в воде, глицерине и этиленгликоле.

Ценность ТАЦ как полимера для гиперфильтрационных мембран обусловлена увеличением отношения проницаемостей воды к соли с возрастанием концентрации ацетильных групп (рис. 4.20). Более высокая селективность ТАЦ (по сравнению с АЦ-гиперфильтрационными мембранами), по-видимому, отчасти обусловлена тем, что в ТАЦ молекулы в растворе более плотно скручены, чем в АЦ [51]. Полагают, что это характерно и для твердого состояния; при этом среднее расстояние между соседними цепями (другими словами — средний размер пор) меньше при более высокой концентрации ацетильных групп. Однако проницаемость воды в то же время уменьшается (см. рис. 4.20), поскольку с увеличением ацетильных групп концентрация гидрофильных гидроксильных групп снижается. В обессоливающих мембранах Кеннона широко используется смесь АЦ — ТАЦ, характеризуемая промежуточными значениями проницаемости и селективности [52].

Поскольку ТАЦ труднорастворим в дешевых растворителях, он менее широко используется в качестве полимера для мембран, чем вторичный ацетат целлюлозы — диацетат целлюлозы, или просто ацетат целлюлозы (АЦ), который получают при частичном деацетилировании ТАЦ. Ацетат целлюлозы имеет степень замещения, равную 2,5. Ему присущ как основной, так и кислотный характер; $\delta = 10$; он растворим в ацетоне, пропиленоксиде, диоксалане, диоксане, смеси метиленхлорида с метанолом (4 : 1) так же хорошо, как и во многих других растворителях, включая формамид. Ацетат целлюлозы используется в

Таблица 4.5. Связь между характеристиками исходной пленки и получаемой из нее мембраны на основе ацетата целлюлозы (СЗ=2,5)

Свойства исходной пленки	Метод получения и достигнутые характеристики	Характеристика мембраны для гиперфильтрации
Прозрачность	Деацетилирование ТАЦ в растворе — однородность: статистический характер замещения	Высокая селективность вследствие невысокой локальной концентрации гидроксильных групп
Хорошая растворимость и пространственная стабильность во влажной атмосфере	Деацетилирование до СЗ=2,5; при низкой СЗ — склонность к набуханию, при более высокой СЗ — плохая растворимость	Почти оптимальная сбалансированность гидрофильных и гидрофобных свойств обусловливает максимальное увеличение проницаемости при сохранении достаточной селективности
Прочность и эластичность	Оптимизация производных целлюлозы при сохранении низкой, но определенной концентрации гидроксильных групп	Способность к переработке и способность выдерживать давление без деформации. Асимметричные мембраны из ТАЦ более склонны к разрушению под давлением, чем мембраны из АЦ

широком диапазоне значений вязкости и небольшом интервале изменения концентрации ацетильных групп (от 38 до 40%). Применяется для изготовления микрофильтрационных мембран как индивидуально, так и в смесях с НЦ.

Ацетаты целлюлозы находят применение для изготовления мембран, используемых в процессах ультрафильтрации, гиперфильтрации и электродиализа. Кроме того, полые волокна из АЦ, являющиеся протомембранами, после деацетилирования превращаются в целлюлозные и могут быть использованы при диализе.

Ацетат целлюлозы был наиболее селективным полимером, обнаруженным Рейдом и Бретоном [53] при изучении ими перспективных полимеров для гиперфильтрационных мембран, и полимером, использованным Лоэбом и Соурираджаном [54] при создании асимметричных мембран, которые открыли современную эру развития мембранной технологии.

Гидроксильные группы АЦ являются гидрофильными центрами, которые образуют водородные связи с водой и поэтому ответственны за высокую проницаемость воды в мембранах из АЦ для гиперфильтрации. С другой стороны, ацетильные группы являются гидрофобными центрами, которые являются эффективными поперечными связями для ограничения набухания находящихся между ними гидроксильных групп; при этом только вода и негидратированные ионы могут проникать через стеклообразную матрицу полимера. Полученные Майлсом [55] ацетаты целлюлозы со степенью замещения, равной 2,5, благодаря

сбалансированности свойств могут быть использованы для изготовления гиперфильтрационных мембран (табл. 4.5).

Ацетаты целлюлозы перспективны в обозримом будущем для изготовления мембран благодаря низкой стоимости, широкой области значений вязкости, легкости обработки и достаточной стойкости к окислению хлором. К недостаткам АЦ можно отнести достаточно низкое значение T_c (68,6 °С), что ограничивает их применение при повышенных температурах и давлениях, склонность к гидролизу в щелочной среде и низкую устойчивость к действию микроорганизмов.

Были разработаны способы, дающие возможность частично улучшить свойства АЦ. Так, поддержание pH в интервале между 4 и 6 и температуры ≈25 °С дает возможность эксплуатировать мембраны из АЦ в течение 3—4 лет. При работе с давлениями >3,0 МПа проницаемость снижается в приемлемых пределах вследствие уплотнения мембраны. Была продемонстрирована возможность [56] увеличения объемного модуля АЦ (а следовательно, сопротивления его мембран уплотнению) при введении непредельных мономеров и образовании поперечных связей этими молекулами *in situ* после формования мембран. Такой подход с экономической точки зрения станет жизнеспособным в ближайшем будущем, если производство АЦ станет промышленным. Было установлено также, что прививка материалов с высоким объемным модулем упругости, например полистирола [57], к АЦ приводит к уменьшению уплотнения мембраны. Однако и в этом случае необходимо промышленное производство прививаемого компонента. Биологическую деструкцию в процессе хранения можно предотвратить несколькими способами: добавлением формальдегида к мокрым (ультрагель) мембранам; разработкой технических методов сушки мокрых мембран для хранения их в сухом состоянии [58]; разработкой сухих (микрогель) мембран, которые способны обратимо переходить из мокрого состояния в сухое [59]. Биологическую деструкцию в процессе эксплуатации можно предупредить хлорированием питающего потока и использованием более стойких мембран из АЦ, например мембран из смесей АЦ — ТАЦ [50]. Более полное подавление биодеструкции достигается модификацией полимера из АЦ мономерами, содержащими четвертичные аммониевые группы [60].

Смешанные эфиры АЦ, например пропионат АЦ (ПАЦ) и бутират АЦ (БАЦ), выпускаемые промышленностью, не рекомендуют использовать для изготовления мембран. Это обусловлено тем, что соотношение различных ацильных групп к ацетильным слишком высоко. Ацильные группы по сравнению с ацетильными действуют как более сильные внутренние пластификаторы, что обусловливает гибкость цепей и уменьшение T_c.

Для поддержания достаточной прочности и жесткости смешанных эфиров АЦ концентрация вторичных ацильных групп должна быть низкой. При использовании выпускаемых промышленностью АЦ со степенью замещения, равной 2,5, в качестве исходных материалов для получения смешанных эфиров АЦ этот недостаток может быть преодолен.

Такой подход открывает возможности использования бесконечного множества полимеров для мембран. Например, АЦ со СЗ=2,45 можно также легко ацилировать до СЗ, равной 2,8. Редко удается достичь полной СЗ=3, а при СЗ>2,75 степень замещения обычно уменьшается. Это означает, что на практике для АЦ со СЗ=2,45 степень замещения —OH-групп составляет лишь 0,3, а для АЦ со СЗ=2,3 — 0,45. Поскольку значительной модификации

можно добиться путем увеличения СЗ на 0,1 или даже меньше, можно утверждать, что для изготовления мембран пригоден широкий ряд полимеров.

Если мы обозначим АЦ как АЦОН (чтобы подчеркнуть потенциально свободные —ОН-группы в АЦ, способные вступать в реакции, связывая активный водород), образование смешанных эфиров АЦ (III) можно схематически представить следующим образом:

$$\text{АЦОН} + RCOCl \xrightarrow{R'_3N} \underset{III}{\text{АЦОCOR}} + R'_3N\cdot HCl, \qquad (4.1)$$

где R может быть фактически любой группой.

Длинные линейные насыщенные парафиновые фрагменты обусловливают увеличение как растворимости, так и структурной целостности (благодаря увеличению переплетений боковых цепей) [61]. Мономеры, которые содержат двойные связи, например хлорангидриды метакриловой кислоты [$CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}$], кротоновой кислоты [$CH_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}$], ундеценовой кислоты [$CH_2{=}CH(CH_2)_8CO{-}$], дают возможность получить поперечносшитые смешанные эфиры АЦ. Возможны также реакции АЦ с ангидридами [45]:

$$\text{АЦОН} + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \underset{IV}{\text{АЦОCOCH}_3}, \qquad (4.2)$$

$$\text{АЦОН} + C_6H_4(CO)_2O \longrightarrow \underset{V}{\text{АЦООC}{-}C_6H_4{-}COOH} \qquad (4.3)$$

Была проведена реакция АЦ с изоцианатами с получением эфиров карбаматовой кислоты (VI) [45]:

$$\text{АЦОН} + RNCO \xrightarrow{R_3N} \underset{VI}{\text{АЦОCONHR}}. \qquad (4.4)$$

Здесь радикал R может быть насыщенным или ненасыщенным углеводородом или содержать ионогенные группы.

В том случае, когда сухая мембрана из АЦ реагирует с определенным количеством диизоцианатов в инертных апротонных растворителях, которые не растворяют АЦ, образуются поперечно-сшитые АЦ (VII) [62]:

$$2\text{АЦОН} + OCN(CH_2)_6NCO \longrightarrow \underset{VII}{\text{АЦОCONH}(CH_2)_6\text{NHCOOАЦ}}. \qquad (4.5)$$

Эта реакция может быть использована для получения мембран, которые не только нерастворимы в ацетоне, но даже способны обратимо переходить из мокрого в сухое состояние.

Предложен интересный способ использования блокированных изоцианатов (VIII):

$$RNCO + BH \longrightarrow \underset{VIII}{RNHCOB}, \qquad (4.6)$$

где BH является соединением типа ацетоксима или имидазола, который содержит подвижный H.

При нагревании соединения VIII до температуры его разложения реакция станет обратимой, при этом высвобождаются группы RNCO. Если блокированный изоцианат содержится в растворе, из которого непосредственно отливается пленка или мембрана из АЦ, то он будет заключен в полученную АЦ матрицу. В процессе нагревания такой структуры в сухом состоянии при температуре разложения будет деблокироваться изоцианатная группа, которая, по всей вероятности, станет способной к реакции со свободными гидроксильными группами АЦ:

$$\text{АЦОВ} + RNHCOB \xrightarrow{\Delta} \underset{VI}{\text{АЦОCONHR}} + BH. \qquad (4.7)$$

Это обеспечивает легкий способ получению *in situ* карбаматэфиров [62, 63] и составляет экономическую альтернативу отдельному получению предварительно синтезированных полимеров.

Способ уменьшения стоимости мембран, полученных из предварительно синтезированных смешанных эфиров АЦ, состоит в приготовлении полимера с более высокой СЗ, чем требуется в конечном продукте. Такой полимер с высокой СЗ может быть затем добавлен в формовочный раствор вместе с немодифицированным исходным АЦ для приготовления смешанной мембраны с требуемым средним значением СЗ [61]. Такой метод особенно успешен в тех случаях, когда смешанные эфиры АЦ содержат цепи C_{10}—C_{12} в качестве вторичных ацильных составляющих, поскольку такие полимеры не только хорошо растворимы при индивидуальном использовании, но практически полностью совместимы с немодифицированными полимерами из АЦ. Другим преимуществом метода смешения является увеличение воспроизводимости, поскольку оптимальная СЗ в мембране более легко достигается при изменении соотношения АЦ и смешанного эфира АЦ, чем при синтезах смешанного эфира АЦ со СЗ вторичным ацилом, регулируемой в узких пределах.

Органорастворимые эфиры целлюлозы, например, этилцеллюлоза (ЭЦ) и этилгидроксиэтилцеллюлоза (ЭГЭЦ), устойчивы в средах с высоким pH, несмотря на то что они более подвержены гидролизу при низких pH, чем эфиры целлюлозы. Мембраны из органорастворимых гомоэфиров целлюлозы менее селективны и более газопроницаемы, чем мембраны из гомоэфиров целлюлозы. Это объясняется большей гибкостью групп —COR— по сравнению с —COOR-группами. Естественно, смешанные эфиры, например БАЦ с минимальной молекулярной ассоциацией в результате неупорядоченности боковых цепей, также имеют высокую газопроницаемость. Пористые мембраны из эфира трудно приготовить при сухом формовании, поскольку они растворимы в спиртах, которые в этом процессе выполняют роль порообразователей. Несмотря на это, они готовятся по способу мокрого формования [64].

Поливиниловые полимеры. Из ряда поливиниловых полимеров наибольший интерес в качестве материалов для мембран представляют поливинилхлорид (ПВХ), $—(—CH_2—CHCl—)_n—$, и его сополимеры. Вследствие наличия атома хлора вращение относительно C—C-связи главной цепи в ПВХ несколько затруднено. Диполь C—Cl увеличивает также силу когезии до $\delta=9{,}5$ по сравнению с $\delta=8{,}0$ для полиэтилена. Поливинилхлорид является кислотой Льюиса и растворяется в основных растворителях, особенно хорошо — в тетрагидрофуране ($\delta=9{,}5$) и циклогексаноне ($\delta=9{,}9$). Это жесткий полимер с относительно высокой $T_c=80$ °C. Промышленный ПВХ получают полимеризацией при свободнорадикальном инициировании при температуре около 50 °C. Он является преимущественно атактическим аморфным полимером со значительным числом разветвлений, но в

действительности имеет около 5% кристаллических синдиотактических сегментов [4]. Полимеризация при более низких температурах способствует образованию неразветвленных синдиотактических полимеров, которые плавятся при более высоких температурах и имеют меньшую растворимость. Последующее хлорирование ПВХ приводит к образованию хлорированного ПВХ — соединения, которое является сополимером винилхлорида и 1,2-дихлорэтана. Хлорированный ПВХ имеет большие плотность и термостойкость по сравнению с ПВХ. Гомополимеры поливинилхлорида являются прочными, но неэластичными материалами (если они не пластифицированы) и характеризуются высокой стойкостью к воздействию воды и химических реагентов.

Вторичный мономер, например винилацетат, винилиденхлорид, этилен или пропилен, в малых концентрациях проявляет себя как внутренний пластификатор, что обусловливает повышение эластичности и способности к обработке сополимеров по сравнению с гомополимерами. В ПВХ-ВА-сополимерах, содержащих 10% винилацетата, ударная вязкость возрастает в два раза по сравнению с гомополимерами ПВХ. То же самое отмечено и для пластифицированного ПВХ, содержащего некоторое количество внешнего пластификатора. Однако при концентрациях пластификатора ниже определенного порога влияния сходно с влиянием антипластификатора, и ударная вязкость оказывается меньше, чем у непластифицированного полимера. Сополимеры пропилена и винилхлорида, содержащие от 2 до 10% пропилена, стойки во многих кислотах, щелочах, спиртах и алифатических углеводородах и показывают хорошую устойчивость к растрескиванию в хлорированных растворителях. Жесткость, низкая стоимость и стойкость к действию растворителей обусловили возможность использования микропористого ПВХ как подложку для тонкопленочных композиционных материалов [65]. Пленки из ПВХ также с успехом применяются в качестве мембран для ионоселективных электродов [66].

Полисульфон (ПС) является продуктом реакции полимеризации между двунатриевой солью бисфенола-А и ди-*n*-дихлордифенилсульфоном:

$$-\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\right]_n-$$

ПС

Ценный комплекс свойств — $T_c = 195\,°C$, аморфное стеклообразное состояние, термостабильность и стойкость к окислению, высокие прочность и эластичность, стабильность при крайних значениях pH и низкая текучесть даже при повышенных температурах — обусловливает исключительную пригодность ПС для изготовления мембран.

Полиэфирсульфон (ПЭС)

$$-\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\right]_n-$$

ПЭС

не имеет алифатических углеводородных групп, что обусловливает даже более высокую термостабильность по сравнению с ПС. Он имеет $T_c = 230\,°C$; другие свойства подобны свойствам ПС. Ни один из этих полимеров не отличается хорошей стойкостью к действию растворителей. Как ПС, так и ПЭС являются основаниями Льюиса (содержат сульфонные, ароматические и эфирные группы) и растворяются в кислотных растворителях, например в гексафторизопропаноле (ГФИП) и хлорированных углеводородах, к которым относятся хлороформ ($\delta = 9{,}3$) и метиленхлорид ($\delta = 9{,}7$). Они также растворимы в полярных растворителях ($\delta = 12$): диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМА) и диметилсульфоксиде (ДМСО), которые используют в отливочных растворах при мокром способе формования мембран.

Сочетание фенильных колец с сульфоновыми группами, в котором они присоединены, способствует высокой резонансной стабилизации [19].

Сульфогруппа как бы играет роль стока для электронов в ароматических группах и придает материалу термостойкость и стойкость к окислительным процессам. Оба дополнительных стабилизирующих эффекта резонанса увеличиваются за счет прочности связи и плоской конфигурации, которая способствует увеличению жесткости даже при повышенных температурах. Эфирные группы в основной цепи обеспечивают эластичность, которая проявляется в достижении необходимой прочности. Благодаря присутствию ароматических групп мембраны из этих полимеров устойчивы при облучении высокими энергиями. Другим положительным свойством ароматических групп является возможность их сульфирования, что дает возможность вводить как сильные катионообменные группы, так и узлы для образования поперечных связей.

Мембраны из немодифицированных ПС и ПЭС используют в виде пленки и в форме полых волокон для процессов гиперфильтрации (ГФ), ультрафильтрации (УФ), микрофильтрации (МФ) и газоразделения. Для УФ и МФ эти материалы используют индивидуально, а для ГФ и газоразделения — совместно с другими материалами. Они широко используются в качестве пористых подложек для ГФ [67] и в качестве основного барьерного слоя в половолоконных газоразделительных мембранах, которые используют последовательно с проницаемыми слоями из силоксанов или других эластомеров [44].

Сульфированный ПС широко исследовали в качестве барьерного слоя как в асимметрических [39], так и гиперфильтраци-

онных тонкопленочных композиционных мембранах. Сульфированный ПС с содержанием сульфокислотных групп, достаточным для того, чтобы достичь такого состояния, при котором вода растворяется в полимере, в настоящее время исследуется в качестве гиперфильтрационного барьерного слоя (после образования поперечных связей) совместно с микропористой подложкой из немодифицированного ПС [68]. Преимущество такого сочетания состоит в том, что как подложка, так и барьерный слой стойки к воздействию хлора, т. е. обладают свойством, не присущим всем остальным гиперфильтрационным мембранам.

Были попытки увеличить проницаемость газоразделительных мембран путем введения метильных групп в ароматические кольца бисфенола-А и (или) сульфонного мономера. Метильные группы оказывают пространственное и индукционное (уменьшается основность метилированных по сравнению с неметилированными ароматическими группами) влияние, что ведет к уменьшению взаимодействия в системе полимер — полимер и, следовательно, увеличению средней величины межцепного смещения. Следует отметить, что расположение метильных групп имеет решающее значение. Так, если при использовании тетраметилбисфенола-А проницаемость возрастает без потери селективности, при введении бисфенола L не только уменьшается селективность, но и резко ухудшаются физические свойства.

Сложные полиэфиры. Относительно низкие температуры плавления и недостаточная гидролитическая устойчивость алифатических сложных полиэфиров обусловливают перспективность их применения для изготовления мембран, используемых в процессах контролируемого выделения, в которых требуется разложение или эрозия полимера (см. гл. 3). Лучшим из этих полиэфиров является поли-ε-капролактон (ПКЛ) — полукристаллический полимер с температурой плавления около 60 °C и молекулярной массой около 40 000 [69]:

$$RO-\left[-OC-(CH_2)_5-O-\right]-H$$

ПКЛ

Поли-ε-капролактон имеет удлиненную зигзагообразную конформацию, очень похожую на конформацию полиэтилена. Параметры его решетки (*a* и *b*) почти идентичны параметрам полиэтилена, однако параметр *c* (вдоль оси макромолекулы) больше соответствующего параметра полиэтилена. Несмотря на тот факт, что ПКЛ является более полярным полимером, чем полиэтилен, он имеет бóльшую степень свободы вращения относительно главной цепи и, следовательно, более низкую температуру плавления (60 °C), чем полиэтилен (136 °C). Поли-ε-капролактам является основанием и поэтому растворяется в таких кислотных растворителях, как метиленхлорид и хлороформ. Он также растворим в бензоле, толуоле, тетрахлориде, тетрагидрофуране, циклогексане и диоксалане. Несмотря на то что

он растворим в нагретых ацетоне, метилэтилкетоне, диметилформамиде и этилацетате, эти растворы имеют тенденцию к разложению через неделю пребывания при комнатной температуре. Вследствие сильной полярности ПКЛ его удельное объемное сопротивление почти на четыре порядка ниже, чем сопротивление большинства полимеров. В этом он подобен нитрату целлюлозы и фенолоформальдегидным полимерам. Наиболее важной характеристикой, отличающей ПКЛ от других полимеров с подобными свойствами, является его уникальная способность образовывать совместимые (т. е. с единственной T_c) смеси с различными полимерами для мембран, например поливинилхлоридом, нитратом и ацетобутиратом целлюлозы. Он также образует механически совместимые смеси с поливинилацетатом, полистиролом, полиметилметакрилатом, полисульфонами, поликарбонатами, поливинилбутиралем и поливинилалкильными простыми эфирами. Такая способность к образованию смесей с полимерами при одинаковой гибкости цепи позволяет использовать ПКЛ в качестве полимерного пластификатора ПВХ.

Линейные термопластичные ароматические сложные полиэфиры образуются при полимеризации двух бифункциональных мономеров, один из которых является ароматической двухосновной кислотой, а другой — насыщенным алифатическим двухатомным спиртом. Несмотря на большое многообразие имеющихся мономеров, терефталевая кислота

$$HOOC-C_6H_4-COOH$$

является единственной двухосновной кислотой в промышленном производстве полимеров для изготовления волокон и пленок. Эта кислота, вступая в реакцию с этиленгликолем, образует полиэтилентерефталат (ПЭТФ)

$$-\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_2O-\right]_n-$$

ПЭТФ

с 1,4-бутандиолом — полибутилентерефталат (ПБТФ)

$$-\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O(CH_2)_4O-\right]_n-$$

ПБТФ

а с циклогександиметанолом — поли-1,4-циклогексилендиметилентерефлат (ПЦГДМТФ)

$$-\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-OCH_2-C_6H_{10}-CH_2O-\right]_n-$$

ПЦГДМТФ

Наиболее плотным и наиболее кристаллическим из этих трех перспективных полимеров для мембран является ПЭТФ. Терефталоил

обладает в высшей степени планарным строением благодаря резонансной стабилизации и возможности вращения карбонильных групп, что обеспечивает плотную упаковку. Тем не менее, поскольку $T_c = 80\,°C$, товарный продукт находится в аморфном состоянии и должен быть высушен и закристаллизован перед плавлением для переработки в волокно и пленку. Мембраны из ПЭТФ характеризуются высокой прочностью (предел прочности при растяжении составляет 55 МПа) и жесткостью (относительное удлинение при разрыве — 300%). Они слабо абсорбируют воду и имеют хорошую химическую стойкость. Несмотря на то что $\delta = 10{,}7$, вследствие его основного характера требуется использовать кислотные растворители, например гексафторизопропанол (ГФИП) или *о*-хлорфенол. Однако даже в этом случае растворимость лежит на пределе с точки зрения возможности фазоинверсионной переработки в мембраны. Одиако тонкие (≈ 10 мкм) плотные пленки из ПЭТФ используют как основу для приготовления пористых мембран, треки в которых получают, применяя радиационную бомбардировку (трековые мембраны) [70].

Благодаря большей гибкости цепей и меньшей вероятности образования плотной упаковки более высокая растворимость и аморфный характер присущи в большей степени ПБТФ, чем ПЭТФ. Растворы ПБТФ в ГФИП прозрачные, тогда как растворы ПЭТФ — мутные [71]. Однако мембраны из ПБТФ еще более стойки в большинстве растворителей и не теряют своих первоначальных свойств при контактировании с алифатическими и ароматическими углеводородами, спиртами, кетонами, сложными эфирами и даже с молекулами кислотных растворителей, например хлорированных углеводородов. Мембраны из ПЭТФ в форме полых волокон одно время использовали для газоразделения. Они пользовались ограниченным спросом на мировом рынке, по-видимому, из-за низкой проницаемости. Это было обусловлено высокой кристалличностью и тем, что использовались главным образом плотные (высокое сопротивление по всей толщине мембраны), а не асимметричные (высокое сопротивление только в плотном тонком поверхностном слое) мембраны. Несмотря на то что ПЦГДМТФ более гидролитически и термически стоек по сравнению с другими линейными ароматическими сложными полиэфирами, невысокие физические свойства препятствовали его широкому использованию для приготовления мембран.

Рис. 4.21. **Зависимость времени полувыделения карбамида** ***V*** **от содержания полиоксиэтиленгликоля в сополимере** ***С*****поэг [75]**

V, мин; 170; 150; 130; 110; 90; 70; 50; Купрофан; 60; $C_{поэг}$, %(масс.)

При использовании изофталоила

вместо ангидрида терефталевой кислоты, можно существенно снизить кристалличность и температуру текучести и увеличить растворимость полученных (ПЭИФ) полиэфиров. Так, сложный полимер из тетрахлорбисфенол-А (ТХБФА) и хлорангидрида изофталевой кислоты растворим в метиленхлориде [72]. Нетканые полиэфирные ткани, содержащие смеси ПЭТФ—ПЭИФ (80:20), пропускали между нагретыми валиками при температуре текучести ПЭИФ, играющего роль связующего по всей матрице; при этом не отмечено изменения свойств ПЭТФ волокон [73]. Благодаря их превосходной прочности, стойкости к воздействию растворителей, безусадочности высококаландрированные нетканые полиэфирные ткани такого типа являются идеальной основой мембраны для процессов разделения при высоких перепадах давлений [74].

Блок-сополимеры простого и сложного эфиров

имеющие характер гидрогеля (сильное сродство к воде), были исследованы Лиманом и др. [75] для применения в процессах гемодиализа. Создание такой системы является попыткой увеличить гидрофильность ПЭТФ при одновременном сохранении других его свойств. Между скоростями диализа карбамида и содержанием полиоксиэтиленгликоля существует линейная зависимость (рис. 4.21). При сравнении скоростей диализа различных веществ через целлюлозу (купрофан) и через мембрану из сополиэфира показывает, что скорости диализа различаются до некоторой степени при переходе от молекулы к молекуле и от мембраны к мембране (табл. 4.6). Хотя эти блок-сополимеры и гидрогели сходных с ними блок-сополимеров поликарбоната и простого полиэфира [76], а также полиуретана и простого полиэфира [77] привели к разработке мембран с ценными свойствами для процессов диализа, ни один из них не выпускается в промышленном масштабе.

Таблица 4.6. Относительные скорости диализа различных веществ [75]

Вещество	Молекулярная масса	Время полувыведения вещества, мин	
		мембрана из сополиэфира*	целлюлозная мембрана**
Карбамид	60,8	58	68
Креатинин	131,1	117	123
Мочевая кислота	168,1	217	320
Аскорбиновая кислота	176,1	135	178
Глюкоза	180	268	223
Тиаминхлорид	337,3	150	160
Сахароза	342	397	270
Рафиноза	504,5	930	450

* Содержит 71% карбовакса-1540.
** Из купрофана.

Ароматические поликарбонаты (ПК), выпускаемые промышленностью, относятся к классу сложных полиэфиров, образованных из диоксида углерода и бисфенола-А:

$$\left[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OC(=O)- \right]_n$$

ПК

Несмотря на структурную упорядоченность на молекулярном уровне, ПК являются стеклообразными аморфными полимерами, которые не кристаллизуются при обычных условиях. Длинные и негибкие, но непланарные группы бисфенола-А и полярные карбонильные группы сложноэфирных звеньев обусловливают получение очень жестких полимеров (и мембран) с исключительно высокой ударной вязкостью. Хотя полимерные сегменты приводятся в движение с трудом, вследствие чего T_c высока (140 °С), тем не менее их непланарность приводит к большой средней величине межцепного перемещения, в результате чего газопроницаемость через ПК пленки значительно выше, чем газопроницаемость через аналогичные им ПЭТФ, характеризующиеся планарным строением и плотной упаковкой. Присутствие ароматических и сложноэфирных групп придает ПК характер основания, что обусловливает его хорошую растворимость в кислотных растворителях, например метиленхлориде и хлороформе. Однако большая средняя величина межцепного перемещения и возникающая поэтому доступность групп придают ПК способность растворяться в большом числе растворителей со значением δ от 9,5 до 12,0. Растворимость заметно уменьшается с увеличением молекулярной массы, и фракции с очень высокими значениями M образуют в метиленхлориде более эластичные гели, чем истинные растворы. Тонкие (≈10 мкм) плотные пленки из ПК с высокой молекулярной массой наиболее широко используются для изготовления микропористых трековых мембран [70].

Благодаря превосходным физическим свойствам и хорошей растворимости ПК часто использовали как жесткий блок для создания блок-сополимеров с более гибкими мягкими блоками, например полиэтиленгликолями (ПЭГ) [70] и силоксанами [41, 43]. Гибкость цепей блок-сополимеров значительно больше, чем гибкость цепей сравнимых ПК гомополимеров. В результате блок-сополимеры имеют лучшую растворимость, которая не снижается при бо́льших значениях M, чем гомополимеры. Добавление только 5% (масс.) ПЭГ 4000 к БФА облегчило синтез высокомолекулярного сополимера ПК-ПЭГ, который используется для отливки микропористых ПК мембран [7]. Такие мембраны выпускались промышленностью в течение ряда лет. С другой стороны, при добавлении от 20 до 40% (масс.) ПЭГ 6000 или 20 000 к БФА были получены гидрофильные полимеры, пригодные для использования в гемодиализных мембранах [76]. Блок-сополимеры поликарбоната и полисилоксана с различными соотношениями жесткого и мягкого блоков сочетают в себе прекрасные пленкообразующие характеристики ПК с высокой газопроницаемостью, которая только в 2 раза ниже газопроницаемости силоксановых гомополимеров. Мембраны в виде плоских пленок и полых волокон исследовали для использования в мембране оксигенаторов крови.

Полиамиды являются продуктами реакции поликонденсации между первичными или вторичными диаминами и двухосновными кислотами. Наиболее важным структурным признаком полиамидов (и большого числа родственных полимеров) является наличие —CONH-группы (амидная связь), которая обладает сильной способностью к образованию водородной связи. Это, в свою очередь, приводит к значительному увеличению межмолекулярных ассоциаций и (где это пространственно возможно) способствует образованию кристаллитов, в результате чего полимеры характеризуются высокой T_c и низкой растворимостью.

Промышленностью выпускаются полиамиды трех классов: 1) полностью алифатические (алифатическими являются мономеры как двухосновной кислоты, так и диамина); 2) ароматические (мономер двухосновной кислоты является ароматическим, а диамина — алифатическим); 3) полностью ароматические (ароматическими являются мономеры как кислоты, так и диамина). Полиамиды всех перечисленных классов, включая те, которые получают из линейных алифатических мономеров, по своим свойствам пригодны для использования в качестве мембран.

Действительно, число таких макромолекул так велико, а свойства их настолько разнообразны, что полиамиды и родственные им материалы справедливо считают наиболее разносторонним классом полимеров для мембран

Таблица 4.7. Свойства алифатических полиамидов

Марка полиамида (найлона)	$T_{пл}$, °C	Модуль упругости при растяжении, МПа	Марка полиамида (найлона)	$T_{пл}$, °C	Модуль упругости при растяжении, МПа
4,6	300	3447	11	185	1379
6,6	260	2965	12	175	1379
6	220	2758	6:6,6:6,10=40:30:30	160	1379
6,10	215	2068			

[78]. Превосходный обзор дан Блейзом [79]. В этой части главы будут обсуждены структурные принципы, которые определяют возможность использования этого класса мембранных материалов, а затем будут рассмотрены амидные полимеры, которые либо уже применялись в мембранах, выпускаемых промышленностью, либо чьи свойства таковы, что делают вероятной такую возможность. Среди них можно назвать линейные алифатические волокнообразующие полиамиды или найлоны: 4,6; 6; 6,6; 6,10; 6,11 и 6,12; растворимые в спиртах полиамиды: метоксиметилированный найлон 6,6 и смешанный амидный полимер (6,6; 6,10; 6); ароматические полиамиды: полипиперазинфталамиды и полипиперазинтиофуразанамиды; полностью ароматические полиамиды (арамиды); полибензимидазолы (ПБИ); полибензимидазалон (ПБИЛ); полиимиды; межфазные поликонденсаты, образованные *in situ*, например NS-100 поликарбамиды, NS-101 ароматический полиамид и FT-30 полностью ароматический полиамид.

Линейные алифатические найлоны 4,6; 6,6 и 6 представляют собой структурно упорядоченные цепи, состоящие из рядов метиленовых групп, объединенных сильными водородными связями, образующимися при амидных группах [78]. Образование водородных связей обусловливает образование сильных межмолекулярных ассоциаций, влияние которых проявляется в увеличении термостабильности и уменьшении растворимости по сравнению с этими же свойствами аналогичных алифатических полиэфиров, например поли-ε-капролактама. Однако слабые ван-дер-ваальсовы силы, обусловленные последовательностями метиленовых групп, отделяющих амидные группы, приводят к образованию гибких сегментов. Эти сегменты, а также жесткость, обусловленная водородными связями, обеспечивают высокую прочность таких материалов (табл. 4.7).

Найлон 4,6 имеет более высокую температуру плавления и характеризуется более высокими жесткостью, прочностью и износостойкостью по сравнению с другими алифатическими найлонами.

Можно высказать предположение, что при промышленном производстве он может быть с успехом применен для выпуска мембран.

Уникальным свойством этих полимеров является гидрофильность, обусловленная наличием амидных групп в аморфных областях, которые (на тех участках, где они не вызывают образования межмолекулярных водородных связей) доступны для взаимодействия с водой. По этой причине для микропористых мембран из найлона 6,6 и найлона 6 (только эти полимеры выпускаются промышленностью) не требуются смачивающие агенты для стимулирования мгновенного смачивания [80]. Найлону 4,6 это, несомненно, также присуще.

Для формования найлонов из растворов в качестве растворителей пригодны только кислотные растворители — муравьиная кислота (содержание основного вещества — 77,5—100%) и трифторэтанол (ТФЭ). В случае использования муравьиной кислоты гидролиз протекает при любых концентрациях растворителя (кроме 100%-й) [81], поэтому срок хранения формовочных растворов даже при 25 °C ограничен тремя неделями. Уникальность этих полимеров по сравнению с другими, используемыми для изготовления мембран, проявляется в том, что из их растворов, состоящих только из полимеров и растворителя, без добавления порообразователей, при сухом способе формования будут образовываться высокопористые объемные мембраны [81]. Обычно при проведении этого процесса вследствие прохождения пластификации при воздействии растворителя и сил гравитации образуются пленки с низкой пористостью. Однако за счет межмолекулярных сил (взаимодействие в системе полимер — полимер) образуются кристаллические гели, которые за счет твердости препятствуют уплотнению [83]. С увеличением соотношения числа метиленовых и амидных групп гидрофобность возрастает, в результате чего мембраны из найлонов 11 и 12, не будут самопроизвольно смачиваться.

Вследствие ценного комплекса свойств, присущего найлонам, — прочности и эластичности, термостабильности, стойкости к действию растворителей, смачиваемости и устойчивости к щелочному гидролизу, которым не обладает ни один класс полимеров, можно с основанием утверждать, что в производстве микрофильтрационных мембран для процессов фильтрации найлоны будут сохранять лидирующую позицию.

Метоксиметилированный найлон 6,6, относящийся к найлонам типа 8, и найлон марок 6,6; 6,10 и 6 являются линейными полимерами, упорядоченность структуры которых настолько низка, что вероятность образования межмолекулярных водородных связей уменьшается. Вследствие этого полимеры находятся в аморфном состоянии и характеризуются показателями, занимающими по своим значениям как бы среднее положение между аналогичными показателями полимеров, находящихся в стеклообразном и высокоэластическом состоянии. Они хорошо растворяются в спиртах. В найлоне типа 8 могут происходить поперечные сшивки при добавлении в его растворы лимонной кислоты и нагревании полученных мембран [85].

Оба полимера могут с успехом использоваться для получения мембран и в других областях. Действительно, высокие прочность и эластичность аморфной смеси полиамидов 6,6 и 6,10; 6 и ее совместимость в растворах муравьиной кислоты с кристаллическим высокомолекулярным гомополимером 6,6 обусловили возможность ее использования для получения высокопрочных мембран [83].

Было доказано, что молекулярная масса амидного гомополимера 6,6 и отношение концентрации гомополимера P_1 к концентрации смеси полимеров P_2 являются решающими факторами при получении монолитных, эластичных и прочных мембран. При низкомолекулярном гомополимере получались хрупкие немонолитные мембраны, а при высокомолекулярном — хрупкие мембраны с монолитной поверхностью, причем прочность, эластичность и фильтрационная способность возрастали с увеличением концентрации P_2 до значения отношения P_1/P_2, равного приблизительно 3. Несмотря на то что пористость сохранилась такой же низкой, как при отношении $P_1/P_2=1$, при значениях $P_1/P_2<1$ получались плотные пленки. При оптимальном значении отношений P_1/P_2, равном ≈ 4, пористость и точку пузырька можно регулировать изменением полных (P_1+P_2) концентраций полимера в формовочном растворе (табл. 4.8).

Смесь амидных полимеров применяется также на стадии технологической переработки в качестве активатора гелеобразования. При этом предотвращается процесс формирования поверхности, а пористость возрастает по сравнению со значением, которое достигается при самопроизвольном образовании кристаллического полимера. Поскольку дальнейшая переработка является очень тонкой операцией, значение молекулярной массы полимеров, входящих в смесь, также является решающим фактором.

При молекулярной массе, превышающей критическое значение, совместимость полимеров уменьшается, что отрицательно сказывается на однородности получаемых мембран.

Ароматические полиамиды. В отличие от найлона 6; 6,6 и 4,6, температуры текучести которых достаточно низки для расплава, ароматические полиамиды характеризуются более высокими температурами текучести и могут быть получены только способом низкотемпературной поликонденсации на границе фаз в растворе [86]. Среди ароматических полиамидов можно привести полипиперазинамиды с основной формулой

$$\left[-\mathrm{CORCON}\langle\text{пиперазин}(R', R'')\rangle\mathrm{N}-\right]_n$$

где R′, R″ — остатки фталевой кислоты:

орто- (1,2-фенилен), *изо-* (1,3-фенилен) или *тере-* (1,4-фенилен)

В работе [87] приведено сообщение о полимере поли-*транс*-2,5-диметилпиперазинтиофуразан-3,4-дикарбоксамиде общей формулы

$$\left[-\mathrm{COC{=}N{-}S{-}N{=}C{-}CON}\langle\text{пиперазин}(CH_3, CH_3)\rangle\mathrm{N}-\right]_n$$

Поскольку пиперазины являются дивторичными аминами, получаемые из них полипиперазинамиды имеют недостаточное

*Таблица 4.8. Влияние концентрации P_1+P_2 (при $P_1/P_2=4$) на свойства мембран из смесей найлонов, сформованных сухим способом [83]**

Концентрация раствора для отливки мембран, г/л растворителя	Толщина, мкм	Водная точка пузырька, кПа	Номинальный размер пор, мкм	Поток воздуха при $\Delta p=69$ кПа, л/(мин·см²)	Сопротивление продавливанию, кПа
170	157	193	0,45	4,00	221
185	160	241	0,45	2,61	303
190	157	379	0,20	1—1,5	414

* P_1 — видин 66В (фирма «Монсанто»); P_2 — элвамид 8061 (фирма «Дю Понт»).

число NH-групп, по наличию которых полиамиды относят к классу полимеров, склонных к окислительной деструкции при воздействии хлора и некоторых других стерилизующих агентов. Мембраны из этих полимеров предназначаются для использования в гиперфильтрационных процессах, для которых требуется длительный срок службы материала (3—4 года) и его высокая стойкость к воздействию хлора. Широко проводятся работы по получению предварительно синтезированных полимеров для фазоинверсионных мембран (тонких пленок, образованных *in situ*) и композиционных мембран.

Незамещенные пиперазины характеризуются высокой гидрофильностью, поэтому было предложено использовать метилзамещенные мономеры. Использование 2-метилпиперазина дает возможность снизить регулярность структуры и, следовательно, увеличить растворимость полимера. Однако наилучшую сбалансированность технологических и конечных свойств достигают при использовании *транс*-3,5-диметилпиперазина.

Полипиперазинфталамиды можно расположить в ряд по уменьшающейся растворимости: фталамиды > изофталамиды > > терефталамиды. Для терефталамидов требуются самые сильные растворители, например муравьиная кислота и N-метилпирролидон (N-МП), в то время как фталамиды растворяются в слабых кислотных растворителях — метиленхлориде и хлороформе.

Полностью ароматические полиамиды (арамиды)

$$\left[-\mathrm{NH}-C_6H_4-\mathrm{NH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n$$

характеризуются высокими прочностью, объемным модулем упругости, термостабильностью, гидролитической стойкостью и селективностью. Рихтер и Хоэн [88] отмечают оптимальные свойства этих полимеров для использования их в асимметричных мембранах для гиперфильтрации. Такие арамиды имеют $T_c \approx 280$ °C.

Наилучшая сбалансированность технологических и конечных свойств при неупорядоченной молекулярной структуре была до-

стигнута при использовании терефталевой и изофталевой кислот и *о*- и *м*-фенилендиаминов. В результате получили полностью аморфный поверхностный слой в стеклообразном состоянии. Но даже таким образом полученный полимер с трудом поддается переработке. Его отливают из растворов ДМА, в который добавлен LiCl для повышения растворимости и увеличения проницаемости полученных мембран.

В дальнейшем мембраны на основе арамидов получали из полностью *м*-замещенных мономеров, в которых было просульфировано ≈10% ароматических колец. Такие полимеры растворяются в ДМСО. Недостаток мембран — на основе арамидов — низкая стойкость к воздействию хлора. Вначале считалось, что это обусловлено присутствием —NH-групп в основной цепи полимера. Однако, по данным работы [89], это, по-видимому, обусловлено тем, что ароматические кольца галогенируются по реакции электрофильного замещения. Объемность галогенных заместителей, в свою очередь, приводит к изменению типа водородной связи — от межмолекулярной к внутримолекулярной. Это обусловливает деформацию цепи и чередование средней величины межцепного смещения в поверхностной структуре мембраны. В результате возрастает проницаемость и уменьшается селективность.

Полибензимидазолы (ПБИ) — класс полимеров для мембран, которые подобно арамидам первоначально использовались в виде текстильных волокон. В настоящее время в гиперфильтрационных мембранах из ПБИ используется поли-2,2′-*м*-фенилен-5,5′-дибензимидазол [90]:

ПБИ

Податливость ПБИ при обработке достаточна для того, чтобы его можно выделить в качестве предварительно синтезированного полимера и повторно растворить для образования формовочного раствора. Однако это не означает, что он будет растворяться в ацетоне при комнатной температуре так же, как ацетат целлюлозы. По применяемой методике вначале добавляют 16% ПБИ к ДМА, содержащему 25% LiCl, при 240 °С в атмосфере азота. Раствор выдерживают и отливают при 100 °С; затем частично осушают при низкой влажности и 90 °С в потоке воздуха, имеющего скорость 6,1 м/с, и желатинируют в холодной воде. Мембрану из состояния первичного геля переводят в состояние вторичного геля при отжиге в этиленгликоле при 180 °С в течение 10 мин. Более высокая T_c (140 °С<T_c<180 °С) ПБИ по сравнению с T_c АЦ (68,6 °С) обусловливает способность ПБИ выдерживать более высокие рабочие температуры.

Полибензимидазолон (ПБИЛ) имеет структурную формулу [91]

ПБИЛ

Асимметричные мембраны из ПБИЛ можно отлить из растворов N-МП, содержащих около 15% полимера, а также различные концентрации LiCl и $LiNO_3$. После выпаривания отлитой пленки в течение 10 мин при 130 °С ее погружают в воду и отжигают в течение 10 мин при 80 °С. Тот факт, что мембраны из ПБИЛ можно отжигать при условиях, сравнимых с условиями отжига АЦ, дает основание предположить, что его T_c сходна с T_c АЦ и что при температурах и давлениях более высоких, чем те же параметры окружающей среды, снижение проницаемости должно быть ощутимым. Однако сообщается, что проницаемость воды через ПБИЛ мембраны линейно связана с температурой до 60 °С (для АЦ — приблизительно до 45 °С). Для этого аномального явления возможно лишь одно объяснение: ПБИЛ из-за большой концентрации ароматических колец имеет более высокий объемный модуль упругости и, следовательно, большее сопротивление уплотнению, чем АЦ.

Стабильность потока во времени и стойкость в средах с крайними значениями pH для ПБИЛ больше, чем для АЦ. Первоначально сообщалось, что ПБИЛ имеет превосходную стойкость к воздействию хлора. Это было в некоторой степени неожиданно с учетом наличия —NH-групп. Однако последующим исследователям не удалось подтвердить стойкость ПБИЛ к воздействию малых доз хлора в течение длительного времени. Первоначальное предположение о продолжительной стойкости к воздействию хлора, основанное на экстраполяции данных непродолжительных испытаний к более высоким степеням выдержки, не подтвердилось.

Полиимиды. Реакция диаминов с диангидридами приводит сначала к образованию полиамидокислот (IX), а затем — полиимидов (X):

IX

X

Полиимиды характеризуются высокой термостабильностью ($T_c \approx 350\,°C$) и стойкостью к окислению и являются основой прочных жестких полимеров [92]. Первые ароматические полиимиды (Каптон) настолько трудно перерабатывались, что их можно было получить в форме плоской пленки только после получения полиамидокислоты и последующей ее конденсации. Первоначально считали, что —NH-группы в основной цепи отсутствуют, и полиимиды должны быть стойки к окислению при воздействии хлора. Поэтому полиимиды интенсивно исследовали как полимеры, перспективные для получения гиперфильтрационных мембран. Однако стойкость полиимидов к воздействию хлора, возможно вследствие превращения полиамидокислоты в полиимид, невысока, что может быть также обусловлено галогенированием ароматического кольца [89], поэтому интерес к полиимидным гиперфильтрационным мембранам упал. Сегодняшние разработки мембран из полиимидов направлены на использование их в процессах газоразделения.

Хоэн исследовал [92] возможность повышения растворимости полиимидов за счет введения гексафторизопропилиденовых групп, которые уменьшают силы когезии. Дополнительное увеличение величины межцепного смещения и, следовательно, проницаемости происходит при использовании нафтилдиамина, который приводит к образованию не линейной полимерной цепи, а цепи в виде петли. Получаемый полиимид (XI) имеет следующее строение:

XI

Тот факт, что высокие температуры плавления ароматических, полностью ароматических полиамидов и родственных им полимеров обусловливают необходимость их синтеза методами межфазной или низкотемпературной поликонденсации в растворе, не означает, что такие методы ограничиваются приготовлением синтезированных полимеров определенного состава и отливанием из них фазоинверсионных мембран. В самом деле,

метод межфазной поликонденсации можно также использовать для получения тонких селективных барьерных слоев *in situ*, т. е. на поверхности микропористых подложек из того же полимера. Такой метод был разработан Кадоттом [67], который ранее изучил способы для переноса, а впоследствии — для непосредственного нанесения тонких пленок синтезированных полимеров на микропористую подложку.

Необычность межфазной поликонденсации заключается в том, что в этом случае не требуется применения ни мономеров особой чистоты, ни точных стехиометрических соотношений реагентов [86].

Ниже будут приведены три примера использования этого метода для получения мембран из полиамида и родственных с ним полимеров: 1) NS-100 — поликарбамид; 2) NS-101 (PA-300) — ароматический полиамид; 3) FT-30 — полностью ароматический полиамид.

В каждом случае микропористые мембраны из полисульфона с диаметром поверхностных пор около 0,1 мкм сначала смачивали разбавленным водным раствором растворимого в воде соединения, например полиэтиленимина (ПЭИ) или *м*-фенилендиамина. После удаления избытка раствора на мембраны из полисульфона (ПС) наносили покрытие из растворов толуилендиизоцианата (ТДИ), хлорангидрида изофталевой кислоты (ХИФ) или хлорангидрида тримезиновой кислоты (ХТМ) в гексане, который имеет формулу

ХТМ

и отжигали на воздухе. Реакции разветвленного ПЭИ с ТДИ и ХИФ привели к образованию сильносшитых и, следовательно, хрупких тонких пленок из поликарбамида и полиамида. Из композиционных материалов обоих типов были получены гиперфильтрационные мембраны с высокими солезадержанием и другими характеристиками. Однако в обоих случаях поверхностные слои были настолько тонкими и хрупкими, что производительность была низкой. Кроме того, из-за присутствия —NH-групп в сшитых полимерах стойкость к воздействию хлора была низкой. Поэтому, несмотря на то что модифицированный PA-300 продолжает выпускаться промышленностью, поликарбамид был вытеснен полностью ароматическими полиамидами с меньшей плотностью поперечных связей.

Структурную формулу FT-30 можно приблизительно представить в виде [98]:

FT-30

Несмотря на то что почти все остатки ХТМ в FT-30 содержат одну свободную карбоксильную группу, имеется небольшое число остатков ХТМ, в которых прореагировали все три карбоксильные группы, что имеет важное значение. Кроме того, существенное значение имеет большая толщина

(0,25 мкм) поверхностного слоя FT-30 по сравнению с толщинами (0,1 мкм) предыдущих полимерных слоев. Увеличение толщины поверхностного слоя привело к повышенной износостойкости, как и для асимметричных мембран из АЦ. К сожалению, как это было отмечено и для мембран из ПБИЛ, предположения о стойкости к воздействию хлора в течение продолжительного времени, основанные на экстраполяции данных при непродолжительных выдержках не подтвердились.

Фурановые полимеры. Из азотсодержащих полимеров высокой чувствительностью к окислению в присутствии серной кислоты в качестве катализатора [94] обладает «поперечносшитая полиэфирная» ПК-мембрана, образованная при конденсации одной части 1,3,5-триоксиэтилизоциануровой кислоты (XII)

$$
\begin{array}{c}
NCH_2CH_2OH \\
OC \quad CO \\
HOCH_2CH_2N \quad NCH_2CH_2OH \\
CO
\end{array}
$$

XII

с двумя частями фурфурилового спирта

$$
\begin{array}{c}
HC - CH \\
\| \quad \| \\
HC \quad CCH_2OH \\
O
\end{array}
$$

XIII

Как и для родственной NS-200 сульфированной полифурановой мембраны, малая степень сульфирования, по-видимому, сопутствует образованию модифицированного фуранового полимера. Поперечные связи в фуранах образуются следующим образом [6]:

[Схема: две молекулы дифурилметана ($-CH_2-$) → сшитая структура]

Поперечные связи имеют высокую плотность, а сегменты между ними очень жесткие. Это приводит к получению черных хрупких тонких пленок, и для сохранения целостности пленок их покрывают эластичной и проницаемой пленкой поперечно-сшитого поливинилового спирта. Очень высокие степени (99,8%) удержания солей, растворенных в морской воде (≈5% NaCl), по-видимому, обусловлены высокой плотностью поперечных связей и жесткостью гидрофильных центров.

Чувствительность всех фурановых полимеров к окислению проявляется как в NS-200, так и в ПК-мембранах. В самом деле, ПК окисляется даже при воздействии растворенного молекулярного кислорода, и для его восстановления необходимо непрерывно добавлять в питающий поток $NaHSO_3$ [95].

Другим типом межфазной конденсации тонких азотсодержащих пленок *in situ* является конденсация, осуществленная при плазменной полимеризации [96]. Плазма — ионизированный газ, полученный при электрическом разряде. Она состоит из электронов, ионов, атомов газа и различных молекул в основном в возбужденных состояниях. Реакции в плазме сходны с реакциями, протекающими при высокоэнергетической радиации, за исключением того, что реакции в плазме протекают только на поверхностях. Как и при γ-облучении, мономеры переходят в активные формы, которые отличаются от форм, образующихся при обычной полимеризации. В результате гидрофобные мономеры могут становиться гидрофильными тонкими пленками, и наоборот. Различные активные мономеры полимеризуются на любой поверхности, включая поверхности микропористых подложечных мембран. При подходящих условиях плазменные пленки могут становиться прочносвязанными и сильносшитыми. Полученные в плазме пленки из 4-пиколина и 4-этилпиридина, которые не использовались как мономеры в неплазменных системах, по свойствам превосходят пленки из виниловых мономеров. В настоящее время исследуются химическая и физическая структуры полученных в плазме пленок и взаимосвязь между этими структурами и их транспортными свойствами.

4.3. ИОНООБМЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ИОНОМЕРЫ

Для определения полимеров для мембран, которые содержат фиксированные кислотные и (или) основные группы или их соли, применяют два термина: *ионообменный* и *иономерный*. Хотя иногда их используют как аналогичные, между ними существует определенная разница. Термин ионообменный следует применять для обозначения полимеров с более высокой емкостью, сильная тенденция которых к гидратации и набуханию ограничена высокой плотностью ковалентных поперечных связей. Эти связи обычно вводят в форме полифункциональных мономеров, например дивинилбензола (ДВБ), во время полимеризации. С другой стороны, иономеры обычно содержат от 2 до 15% (мол.) мономеров с ионными группами, расположенными в боковых цепях. Вследствие их более низкой емкости для предотвращения набухания не требуется образования поперечных связей. Другим различием между традиционными ионообменными и новейшими иономерными мембранами являются технологические характеристики иономеров.

Наличие ионных групп в иономерах (особенно разнообразных групп $SO_3^-M^+$) приводит к увеличению T_c и модуля упругости даже в мембранах, набухающих в воде. Жесткость цепи обратно пропорциональна, а растворимость полимера прямо пропорциональна размеру M^+ противоиона. С другой стороны, четвертичные аммониевые группы не оказывают такого сильного влияния, как сульфокислотные группы, на физические свойства и растворимость.

При изготовлении опытных образцов ионообменных мембран часто используют смесь мономеров, из которой отливают мембрану на стеклянной пластине с боковыми кромками. Вследствие относительно большой толщины (≈ 2 мм) ионообменные мембраны правильней классифицировать как лист, а не пленку, и использовать ее следует в плоскорамных элементах. С другой стороны, иономеры можно отлить или сформовать либо как самостоятельный материал, либо из смеси с неионогенными (нейтральными) полимерами в форме прочных и эластичных пленок и полых волокон. По мере увеличения ионообменной емкости (ИОЕ) иономера его склонность к гидратации и набуханию растет, что ограничивает использование в качестве пленкообразователя, нерастворимого в воде. В конце концов, это может привести к образованию водорастворимых полимеров, называемых *полиэлектролитами*.

В конце этого раздела будут рассмотрены полистирол и стирол-дивинилбензольные сополимеры, наиболее распространенные нейтральные полимеры для приготовления ионообменных мембран, а затем и сами ионообменные мембраны. В заключение будут описаны иономерные полимеры, включая очень важный класс перфторированных иономеров.

Признаком, отличающим ионообменные и иономерные мембраны от мембран других типов, является наличие зарядов или ионных групп в составляющих их макромолекулах. Подвижные ионы, которые несут заряд, противоположный заряду фиксированного иона, называют *противоионами*, а ионы, несущие такой же заряд, — *коионами*. Полимеры, содержащие положительно заряженные группы, называют *поликатионами*. Вследствие условия электронейтральности они будут содержать стехиометрическое количество обмениваемых анионов, соединенных с неподвижными катионами. Так как такие анионы являются подвижными и могут обмениваться на другие анионы из внешних растворов, поликатионы называют анионообменниками. Из тех же соображений полианионы называют катионообменниками. Существуют также амфотерные типы, которые способны к обмену как катионов, так и анионов, и редокс-полимеры для процессов окисления и восстановления.

Рассмотрим свойства ионообменных полимеров на примере катионообменной мембраны (не содержащей сорбированного электролита), помещенной в разбавленный раствор сильного электролита (рис. 4.22).

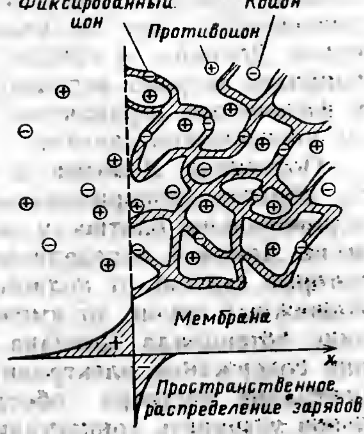


Рис. 4.22. Схематическое изображение распределения ионов у границы раздела мембрана — раствор [97]

Концентрация катиона в мембране более высокая, поскольку катионы притягиваются к своим фиксированным отрицательно заряженным группам. С другой стороны, концентрация подвижных анионов выше в растворе. Эти концентрационные различия не могут быть выравнены за счет диффузии, поскольку в этом случае будет нарушаться электронейтральность из-за того, что подвижные ионы несут электрический заряд. Поток катионов в раствор, а анионов в мембрану приводит к накоплению положительного заряда в растворе и отрицательного — в мембране. Поэтому первые диффундирующие ионы обусловливают разницу потенциалов между двумя фазами. Такой потенциал Доннана эффективно оттягивает катионы обратно в мембрану, а анионы — в раствор для окончательного установления равновесия между электрическим полем и способностью ионов устранять концентрационные различия путем диффузии [98, 99]. По этой причине концентрация противоионов в мембране выше, а коионов — ниже, чем во внешнем растворе. Вследствие того, что коионы отталкиваются от мембраны, сам электролит также отталкивается из-за необходимости установления электронейтральности. Такое уменьшение содержания электролита в мембране называют *эффектом Доннана*.

Содержание электролита в мембране уменьшается с ростом потенциала Доннана. Поэтому этот потенциал и его влияние на ионы имеют первостепенную важность для выяснения механизма сорбции и транспорта ионов через ионообменные и иономерные мембраны. Сорбция электролита и его транспорт зависят главным образом от распределения коионов, так как поглощение электролита и коионов является стехиометрически эквивалентным. К параметрам, которые влияют на величину потенциала Доннана, можно отнести емкость сухой смолы, степень набухания, плотность поперечных сшивок, концентрацию раствора, ионную плотность заряда и т. д.

Емкость чаще всего зависит от содержания (в мэкв/г) противоионов в обезвоженном полимере до сорбции электролита. Этот параметр характеризует мембранный материал и не зависит от условий эксперимента. Концентрация фиксированных ионных групп изменяется в зависимости от таких переменных, как степень набухания и концентрация раствора электролита.

Объемная концентрация фиксированных ионных групп определяет плотность заряда мембраны и, следовательно, ее по-

тенциал Доннана. Поскольку при набухании эта концентрация уменьшается, для достижения максимального значения потенциала Доннана ее следует уменьшить до минимума. Способы, наиболее широко используемые для этой цели, заключаются в физическом ограничении межцепного смещения ковалентными поперечными связями.

Потенциал Доннана и, следовательно, сорбция электролита, обратно пропорциональны степени набухания и прямо пропорциональны плотности поперечных связей. Поскольку равновесие Доннана определяется свойствами электрического поля, которые зависят от полного заряда как фиксированных, так и подвижных групп, то именно эти параметры влияют на величину потенциала Доннана. Падение эффективности уменьшения содержания электролита в мембране с увеличением концентрации раствора обусловлено увеличением способности ионов устранять концентрационные различия за счет диффузии в постоянном электрическом поле. Электрическое поле является постоянным, так как концентрация фиксированных зарядов в мембране постоянна. Равновесие между такими противоположными процессами смещения приводит к уменьшению потенциала Доннана и увеличению содержания электролита в мембране. Противокатионы с высокой плотностью заряда [маленький размер и (или) высокая валентность] и коионы с низкой плотностью заряда уменьшают до минимума изменение содержания электролита. Это влияние обусловлено максимальным притяжением противоионов и минимальным отталкиванием коионов фиксированными ионными группами. Кроме этих эффектов взаимодействия с мембраной и отталкивания от нее, противоионы с высокой и коионы с низкой плотностью заряда подавляют образование пар коионов между подвижными ионами. В результате этого внешние силы, например электрическое поле, наведенное фиксированными зарядами мембран, оказывают более сильное влияние, чем в случае воздействия сильных ассоциатов между составляющими электролита. С другой стороны, когда пары и комплексы ионов образуются противоионами и коионами, соединение может вести себя как агрегат с эффективной плотностью заряда, соответствующей относительным количествам положительных и отрицательных зарядов. В таком случае исключение коионов и, следовательно, эффективность эффекта Доннана можно снизить за счет вхождения коионов как скрытой части комплекса противоионов.

Подобно этому, в тех случаях, когда в результате ассоциации фиксированных ионных групп с противоионами образуются ионные пары, эффективная плотность заряда фиксированных ионных групп, а вместе с ней и величина потенциала Доннана уменьшаются. В особых случаях, когда многовалентные противоионы связываются с фиксированными ионными группами, мембрана может изменять свой «фиксированный» заряд на противоположный. Гельферих [24] приводит пример

ионов тория (Th^{2+} или ThO^{2+}), которые крепко связываются с отрицательными группами катионообменных мембран:

$$-R^- + ThO^{2+} \longrightarrow RThO^+.$$

Избыток положительного заряда придает мембране анионообменный характер, который затем компенсируется за счет притока анионов.

Важной характеристикой ионообменных мембран является селективность, т. е. предпочтительная сорбция одного противоиона по сравнению с другими. На селективность влияет величина взаимодействий в системах мембрана — растворенное вещество и растворенное вещество — растворенное вещество. Поэтому мембрана предпочтительнее сорбирует противоионы с высокой плотностью заряда (по электростатическим причинам) и малым размером (по стерическим причинам). Кроме того, мембраной преимущественно сорбируются те противоионы, которые в наименьшей степени взаимодействуют с другими подвижными ионами. Ряды селективности некоторых из наиболее распространенных катионов приведены ниже:

$$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} >$$
$$> Cd^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+};$$
$$Tl^+ > Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li.$$

Соответственная последовательность обмена анионов следующая:

$$\text{Цитрат} > SO_4^{2-} > \text{Оксалат} > I^- > NO_3^- > CrO_4^{2-} >$$
$$> Br^- > SCN^- > Cl^- > \text{Формиат} > \text{Ацетат} > F^-.$$

Положение H^+ в приводимом ряду зависит от силы кислоты в мембране; для сильных кислот ион H^+ обычно располагается между Na^+ и Li^+, тогда как для слабых кислот оно зависит от силы фиксированных анионов. Положение OH^- также изменяется; для сильных оснований ион OH^- обычно располагается между ацетатом и фторидом, а для слабых оснований расположение зависит от силы фиксированных катионов.

Кроме возникновения разнообразных ассоциатов фиксированный ион — подвижный ион, образование которых обусловлено электростатическими силами, ионообменные мембраны могут также сорбировать слабые электролиты и неэлектролиты из растворов. Сорбция таких растворенных веществ в большинстве случаев обратима и регулируется теми же факторами, которые определяют сорбцию растворенного вещества неионными мембранами. Вследствие образования прочного ассоциата или связывания молекул растворителя с фиксированными ионными группами не все растворители пригодны при совместном использовании с ионообменными мембранами для сольватации растворенных веществ. Связанные молекулы растворителя имеют пониженную подвижность и, следовательно, не способны к быстрой переориентации вокруг частиц растворенного

вещества. По этой причине только свободный (несвязанный) растворитель, как правило, может взаимодействовать с растворенным веществом. Вследствие этого высаливание растворенного вещества может происходить таким же образом, как и в том случае, когда растворимую соль добавляют к однофазной жидкости с равновесным распределением жидкость — жидкость. Влияние высаливания наиболее резко выражено, когда фиксированные ионы и противоионы сильно гидратированы и поглощение растворителя ограничено из-за прочного каркаса поперечных сшивок. В результате концентрация свободной воды в мембране стремится уменьшиться до минимальной.

В случае сорбции уксусной кислоты сульфированными полистиролами содержание свободной воды в мембране является разностью между суммарным содержанием воды и содержанием молекул воды, по четыре связанных с каждой $-SO_3H$-группой [106].

Поглощение компонентов из раствора — редко наблюдаемое явление, но все же оно происходит, например, когда кислоты добавляют в определенные системы мембрана — спирт, что приводит скорее к увеличению, чем к уменьшению растворимости алифатических спиртов. Это явление, вероятно, должно сопровождаться понижением диэлектрической постоянной связанной воды, приближая ее к значениям этого же показателя для спирта. В этой связи следует помнить, что для растворяющей силы растворителя для неэлектролитов (в отличие от растворителей для электролитов) не обязательно соответствие ее диэлектрической постоянной.

В ионообменных мембранах, так же как и в неионных, специфические взаимодействия (например, диполь-диполь-взаимодействие между полярными группами растворенного вещества и мембраны) вызывают увеличение сорбции растворенного вещества. Неполярная часть органических растворенных веществ придает поверхностную активность растворенному веществу вследствие противоположной тенденции полярной части оставаться в растворе. В результате этого сорбция обычно увеличивается с ростом отношения гидрофобной части растворенного вещества к гидрофильной, за исключением тех случаев, когда преобладают эффекты просеивания. Поскольку средняя ширина ситовых отверстий полностью набухших ионообменных мембран находится в пределах от 6 до 30 Å [24], распространенные сульфированные полистиролы с поперечными сшивками (8—12%) из дивинилбензола (ДВБ) сорбируют простые фенильные и нафтильные производные и глюкозу без большого пространственного затруднения. Более крупные молекулы помещаются только в полимерах с меньшей степенью сшивки.

Сорбция растворенного вещества возрастает с увеличением концентрации, но коэффициент распределения растворенного вещества обычно уменьшается вследствие насыщения мембраны при низких концентрациях. С ростом температуры уменьша-

ется частота, с которой молекулы растворителя связываются фиксированными ионными группами, и, следовательно, возрастает содержание свободного растворителя. Однако температура оказывает аналогичное влияние на взаимодействие растворенного вещества с растворителем; таким образом, ее окончательное влияние на сорбцию и другие процессы в мембране трудно предсказуемо.

Нейтральные полистирол и сополимеры стирола и дивинилбензола не пригодны для приготовления из них пленок и мембран. Атактический полистирол является полностью аморфным прозрачным стеклообразным полимером с температурой размягчения около 90 °С:

$$-\left[-CH_2-CH(C_6H_5)-\right]_n-$$

Для сравнения укажем, что реже встречающийся изотактический полистирол является кристаллическим непрозрачным материалом с $T_c = 230$ °С. Связи С—С в основной цепи придают полимеру гидролитическую устойчивость и термостабильность, а ароматические кольца — жесткость и относительно высокую полярность. Имея $\delta = 9{,}1$, полистирол растворим в ароматических углеводородах, например бензоле и толуоле. Кроме того, за счет наличия основных (ароматических) групп он также растворим в кислотных растворителях, например метиленхлориде и хлороформе. В основе использования сополимеров стирола и дивинилбензола в качестве исходных материалов для ионообменных полимеров и мембран лежит активность ароматических колец обоих мономеров в таких важных реакциях, как сульфирование, нитрирование и хлорметилирование, которые могут приводить к образованию сильных кислот, а также сильных и слабых оснований.

Промышленный дивинилбензол (ДВБ), представляющий смесь, которая содержит 40% этилвинилбензола, является наиболее широко распространенным агентом, используемым для образования поперечных сшивок. При обычной сополимеризации стирол смешивают с определенным (4—30%) количеством ДВБ, которое определяется как оптимальное содержание поперечных сшивок — обычно 8% [34]. Полимеризацией стирола с ДВБ при его содержании $c \leqslant 10\%$ получают матрицы, а из них модификацией — гомогенные мембраны. Они представляют собой сравнительно плотные и изотропные структуры с размерами пустот от 5 до 30 Å, благодаря чему мембраны оказываются прозрачными. Однако, если линейный полимер, например, полистирол, вводят в фазу мономера в процессе полимеризации для последующего выщелачивания [24, 34], или в том случае, когда полимер осаждается в геле с высоким содержанием ДВБ

до окончания полимеризации, образуются непрозрачные макропористые или макросетчатые мембраны. Эти два способа можно применить при полимеризации других мономеров, например ОЭМА (см. гл. 8).

Сильнокислотные катионообменные мембраны образуются при сульфировании полистирол-дивинилбензольного сополимера серной или хлорсульфоновой кислотами:

–[– CH₂CH ––––]ₙ– CH₂CH –
(бензольное кольцо)–SO₃H   (бензольное кольцо)–SO₃H
– CH – CH₂ –

Стирольные группировки сульфируются преимущественно в *пара*-положении. После постепенного удаления избытка кислоты мембраны из H^+-формы переводят в Na^+-форму нейтрализацией небольшим избытком щелочи.

Слабокислотные катионообменные мембраны получают сополимеризацией акриловой или метакриловой кислот с ДВБ [34]:

–[– C(R)(COOH) – CH₂ –]ₙ––– CHCH₂ –
(бензольное кольцо)
– CHCH₂ –

где R=H или CH_3.

Сильноосновные анионообменные мембраны получают при хлорметилировании метилхлорметиловым эфиром таких же стиролдивинилбензольных сополимеров, как и при изготовлении сильнокислотных катионообменных мембран, с последующим аминированием подходящим третичным амином. Однако, поскольку образование метиленовых мостиков является побочной реакцией хлорметилирования, их также можно получать хлорметилированием линейного полистирола, который не содержит дивинилбензола [34]:

–[– CH₂CH –––––––– CH₂CH ––––]–
(бензольное кольцо)–CH₂N⁺R₃ Cl⁻   (бензольное кольцо)
CH₂
(бензольное кольцо)
–[– CH – CH₂ –]–

Слабоосновные анионообменные мембраны получают взаимодействием первичного (RNH_2) или вторичного (R_2NH) аминов с хлорметилированным полистиролом:

–[– CH₂CH –––––––– CH₂CH ––––]ₙ –
(бензольное кольцо)–CH₂NHR   (бензольное кольцо)–CH₂NR₂
CH₂
(бензольное кольцо)
–[– CH – CH₂ –]ₙ –

Редокс-мембраны являются твердыми окисляющими и восстанавливающими агентами, которые обычно классифицируются как ионообменные смолы, несмотря на отсутствие заряженных групп в матрице полимера. Они содержат такие компоненты, как хинон и гидрохинон, которые способны окисляться и восстанавливаться. Электронообменные смолы можно получить конденсацией или полимеризацией. Полимеризацией этерифицированного гидрохинона, стирола и дивинилбензола были получены прочные, но гидрофобные смолы [107—110]. Гидрохинон следует этерифицировать до полимеризации и только затем гидролизовать, поскольку неэтерифицированное соединение в противном случае подавляет полимеризацию [111, 112]. Сульфирование [113, 114] обусловливает увеличение гидрофильности без ухудшения окислительно-восстановительных свойств электронообменников. Однако при таком методе уменьшается окислительно-восстановительная емкость редокс-ионообменников.

Редокс-ионообменники представляют собой обычные ионообменные полимеры, содержащие обратимые окислительно-восстановительные пары, например Fe^{3+} и метиленовый голубой — лейкометиленовый голубой. Такие пары либо содержатся в полимерах, либо существуют в виде противоионов, либо возникают в результате как специфической, так и неспецифической сорбции. Анионообменники, содержащие ионы меди, были созданы для удаления кислорода, растворенного в воде. Как электрообменники, так и редокс-ионообменники характеризуются окислительно-восстановительной емкостью (окислительно-восстановительный эквивалент ионообменной емкости), окислительно-восстановительным потенциалом (аналогичным потенциалу мембраны) и скоростями протекающих в них реакций. Скорости реакций, как правило, ниже, чем для аналогичных ионообменных смол.

В то время как поперечно-сшитые ионообменные полимеры и водорастворимые полиэлектролиты характеризуются высокими емкостями, иономеры, как правило, имеют низкие значения

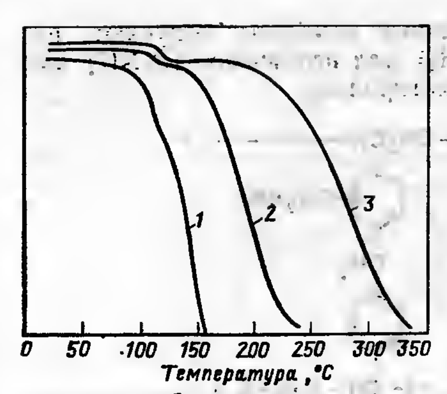


Рис. 4.23. Сравнительные термомеханические кривые размягчения (нагрузка — 10 г; скорость нагрева 10 °С/мин [115]):

1 — полистирол; *2* — карбоксилированный полистирол (5%); *3* — сульфированный полистирол (5%)

емкости. Первыми типичными представителями этого класса были сополимеры этилена и акриловой кислоты, полученные полимеризацией, в которых меньший компонент был ионным [26]. Однако в настоящее время к ним относят и конденсационные полимеры.

Вследствие способности ионов в иономере при превышении пороговой концентрации образовывать домены, в которых ионы прочно связаны друг с другом в кластерах, объемные свойства иономеров значительно отличаются от свойств их неионогенных аналогов. Это соблюдается даже в присутствии ион-сольватирующих веществ, например воды. Ионные группы, действуя как эффективные поперечные связи, придают полимеру жесткость и способность изменяться прямо пропорционально их концентрации и величине заряда. Поэтому, когда речь идет о температурах размягчения (рис. 4.23), полимеры можно расположить в следующий ряд: полистирол < карбоксилированный полистирол < сульфированный полистирол.

Этот ряд сохраняется применительно к таким свойствам, как напряжение при растяжении, предел прочности при растяжении, вязкость расплава и раствора и т. д. Природа катионного противоиона также оказывает существенное влияние на физические свойства. При сравнении свойств сульфированного тройного этилен-пропиленового сополимера (ТЭПС) с различными связанными катионами только ионы Pb и Zn способствовали увеличению вязкости расплава и улучшению физических свойств [116]. Катионы Hg, Mg, Ca, Co, Li, Ba и Na оказывали чрезмерное влияние на прочность. Эти результаты согласуются с более ясно выраженным ковалентным характером (более низкая плотность заряда) для ионов Zn и Pb. На абсорбцию воды этими материалами также сильно влияет природа связанного катиона. Влияние четвертичных аммониевых групп на объемные физические свойства иономеров значительно меньше, чем влияние сульфокислотных групп. Это, по-видимому, обусловлено более органическим характером аммониевых групп.

Значение впервые созданных в середине 60-х годов нашего века катионообменных мембран на основе перфторированных иономеров, которые содержат сульфогруппы и(или) карбоксильные группы, постоянно возрастало, и в настоящее время они сохраняют первенство перед другими ионообменными и иономерными мембранами. Это в первую очередь обусловлено использованием их в мембранных ячейках для хлорно-щелочного производства, где к мембранам предъявляются высокие требования по прочности и химической стойкости.

Процессы с использованием перфторированных иономерных мембран имеют преимущество перед старыми технологическими процессами, в которых используется асбестовая диафрагма на катоде для отделения хлора от щелочи и водорода. Поскольку диафрагма проницаема как для воды, так и для соляного раствора, образуется разбавленный (8—10%) раствор щелочи, содержащий 15% соли. Для концентрирования щелочи до 50% и удаления соли требуется значительное количество энергии. С другой стороны, более высокая селективность перфторированных иономерных мембран обусловливает задержание хлорид-ионов и, следовательно, приводит к получению щелочи с более высокой (15—40%) концентрацией и небольшим содержанием (0,02%) соли. Поэтому при меньших затратах энергии на концентрирование щелочи получают продукт с невысоким содержанием соли (0,05%) [117, 118].

Первые мембраны этого класса (нафион 900) содержали только $SO_3^-Na^+$-анионы. Они выпускались в форме листа, армированного тканью из тефлона, экструзией расплава термопластичного неионогенного исходного материала, известного как XR-полимер:

$$-(-CF_2CF_2-)_n-\underset{\substack{|\\ CF_2\\ |}}{CFO}-(-CF_2-\underset{\substack{|\\ CF_3}}{CFO}-)_m-CF_2CF_2SO_2F.$$

XR-полимер

Обработкой мембран в форме сульфанилфторида щелочью их превращают в сульфированную форму:

$$\text{XR-Полимер} + NaOH \rightarrow -(-CF_2CF_2-)_n-\underset{\substack{|\\ CF_2\\ |}}{CFO}-(-CF_2-\underset{\substack{|\\ CF_3}}{CFO}-)_m-$$

$$-CF_2CF_2SO_3^-Na^+ \qquad \text{нафион}$$

где $m=1$ и $5<n<11$, что определяет эквивалентную массу от 1000 до 1500 г ионов водорода полимера на 1 моль участков обмена.

Необходимо найти компромиссное соотношение между сопротивлением мембраны и ее селективностью. Чем выше количество SO_3^--групп, тем ниже сопротивление, что является положительным фактом, когда речь идет о потреблении энергии. С другой стороны, сульфокислотные группы легко гидратируются, и в том случае, когда они располагаются близко друг к другу, мембрана будет очень сильно набухать с образованием каналов. Размеры этих каналов достаточно велики, и может происходить обратная миграция гидроксильных ионов в жидкую среду, окружающую анод, вследствие чего уменьшается концентрация получаемой щелочи. Были изучены несколько путей решения этой проблемы.

1. Уменьшение емкости при увеличении эквивалентной массы, однако в этом случае чрезмерно возрастает сопротивление мембраны.

2. Поверхностная обработка этилендиамином. Поверхностные группы $—O—CF_2—CF_2—SO_2F$ в исходном XR-полимере превращаются при этом в $—OCF_2CF_2SO_2NH—CH_2CH_2NH_2$. N-β-Аминоэтилсульфонамидные группы более слабые и поэтому являются менее гидратируемыми кислотными группами по сравнению сульфогруппами. Однако на практике сроки службы мембран невелики.

3. Поверхностное окисление сульфогрупп в карбоксильные группы при превращении SO_2F в SO_2Cl, окислении смоченной спиртом поверхности и гидролизе.

4. Образование индивидуального карбоксилсодержащего полимера и послойное его нанесение на XR-полимерные мембраны с последующим гидролизом. Это приводит к образованию композиционных мембран с более селективным карбоксилсодержащим слоем, покрывающим катод и защищающим более проводящий, но слишком сильно набухающий слой, содержащий сульфогруппы. Карбоксилсодержащий слой имеет строение:

$$-[-(-CF_2CF_2-)_n-\underset{\substack{|\\O\\|\\CF_2\\|\\CF-CF_3\\|\\OCF_2CF_2CF_2CO_2^-Na^+}}{CF}-CF_2-]_x-$$

Перфторированные иономеры содержат небольшое количество кристаллических доменов, которые являются эффективными поперечными сшивками и ограничивают набухание. В них также присутствуют две различные аморфные фазы: гидрофобная фторуглеродная фаза и гидрофильные ионные домены. Гидратацию и набухание можно увеличить при кипячении мембраны в воде. Содержание воды при этом повысится на 50% сверх того количества, которое находилось в мембране в равновесном состоянии при комнатной температуре. Процесс набухания необратим при охлаждении до комнатной температуры. Мембраны также будут абсорбировать заметные количества спиртов, а если эквивалентная масса иономера меньше 970, — растворяться в них. Полимеры с более высокой (1100 и 1200) эквивалентной массой могут растворяться в водно-спиртовых смесях при нагреве их в автоклаве [119].

Как и в случае ионообменных мембран, сшитых ковалентными поперечными связями, сополимеризация с этиленовыми ненасыщенными мономерами, имеющими ионогенные группы, является опробированным методом приготовления иономерных полимеров для мембран.

В качестве примера можно указать на сополимеризацию акриловой кислоты (АК) с этиленом (Э) с образованием ЭАК иономеров [120]. В этом случае неорганические ионы также были включены в расплав, и в полученной экструзией пленке после охлаждения образовывались поперечные связи. Поскольку поперечные связи относительно слабы, они разрушаются при нагревании и, таким образом, полимер сохраняет термопластичные свойства при повышенных температурах, а при температурах эксплуатации проявляет преимущества поперечно-сшитого полимера. Этиленовые ненасыщенные мономеры, содержащие группы сульфокислоты, были сополимеризованы с акрилонитрилом с образованием иономеров, поддающихся обработке [39]. Это распространяется и на мономеры, содержащие четвертичные аммониевые или слабоосновные группы [121]. Возможно также образование сополимеров, содержащих галогенные группы, которые при взаимодействии с соответствующими аминами [122] после завершения полимеризации или даже после формования мембран превращаются в основные группы.

В отдельных случаях полимеризацию ионогенных или потенциально ионогенных мономеров также используют для образования иономерных поликонденсационных полимеров. Если заряды локализованы в атомах, составляющих основную цепь полимера, такие материалы называют *ионными* полимерами. Так, при взаимодействии концевых групп полиуретанов —NCO с N-метилдиэтаноламином получали полиуретаны (XIV), содержащие третичные аминовые группы в основной цепи полимера [123]:

$$OCN\sim NCO + HOCH_2CH_2\overset{\substack{CH_3\\|}}{N}CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -[-NHCOOCH_2CH_2\overset{\substack{CH_3\\|}}{N}CH_2CH_2CH_2OOCNH-]_n- \qquad (4.8)$$

XIV

При реакции (XIV) с CH_3I происходит образование полиуретана (XV) с четвертичными аммониевыми группами:

$$XIV + CH_3I \longrightarrow -[-NHCOOCH_2CH_2\overset{\substack{CH_3I^-\\|}}{\underset{\substack{|\\CH_3}}{N^+}}CH_2CH_2OOCNH-]_n- \qquad (4.9)$$

XV

При взаимодействии 1,6-дибромгексана с подходящим дитретичным амином образуется полимер (XVI) с четвертичными аммониевыми группами в основной цепи:

$$Br(CH_2)_6Br + N\langle\;\rangle N \rightarrow -[-(CH_2)_6-\overset{+}{N}\langle\;\rangle\overset{+}{N}-(CH_2)_6-]_n- \qquad (4.10)$$

Br^- Br^-

XVI

Нейтральные полимеры, полученные поликонденсацией, можно также превратить в иономеры. Если иономеры гидролитически устойчивы и содержат ароматические группы, то их

можно просульфировать при условиях, аналогичных условиям получения сополимеров полистирол — дивинилбензол, т. е. использовать серную и хлорсульфоновую кислоты в качестве сульфирующих агентов. Однако в случае иономеров сульфирование линейных полимеров, как правило, проводят до формования мембраны.

Примерами таких полимеров являются полисульфон [124], полиэфирсульфон [125], полидиметилфениленоксид [126], полностью ароматические полиамиды [89] и полиамиды [127]. Иногда такие полимеры можно сульфировать до степени, достаточной для обеспечения их растворимости в воде, которую затем можно изменять нагреванием, превращая часть боковых групп серной кислоты в сульфоновые поперечные связи [68]. Очевидно, возможны также хлорметилирование и реакция с третичными аминами с образованием сильноосновных аммониевых групп или с вторичными и первичными аминами. Побочная реакция хлорметилирования, а именно введение метиленовых мостиков, является управляемой и воспроизводимой и может быть завершена до образования нерастворимой структуры геля. Таким образом, хлорметилирование можно использовать как способ увеличения вязкости ароматического полимера для мембран при одновременном сохранении его растворимости.

Иономеры возможно также получать прививкой ионогенных или потенциально ионогенных материалов к нейтральным полимерам или даже к уже сформованным пленкам или мембранам. Поскольку происходит истинная прививка, т. е. образуются ковалентные связи между привитыми материалами и пленочными подложками, такой метод приводит к образованию стабильных структур. Однако известно, что проводимая реакция сополимеризации прививкой сопровождается обычно протеканием гомополимеризации, вследствие чего значительное количество материала находится скорее в форме химически присоединенных групп. Поэтому способ получения мембран прививкой нельзя назвать перспективным.

Несмотря на то что прививке подвергают полимеры, полученные как конденсацией, так и полимеризацией, последние благодаря их большой химической и термической устойчивости получили большее распространение.

Реакция, посредством которой получали свободные радикалы или ионы на пленочной подложке для последующего присоединения винильных мономеров, может протекать при добавлении пероксидов [128] или окислительно-восстановительных катализаторов [129] и при облучении высокими энергиями (бомбардировка электронами или γ-лучами) [130] или низкими энергиями (ультрафиолетовое облучение) [131]. Предпочтительна прививка нейтральных, но потенциально ионогенных материалов, поскольку присутствие ионных мономеров часто препятствует протеканию полимеризации по свободнорадикальному механизму. Прививку полиакрилового эфира к целлофану с последующим гидролизом до полиакриловой кислоты использовали для получения слабокислотной мембраны [132]. Сильнокислотные катионообменные мембраны получали [133] прививкой стирола к полиэтилену с последующим сульфированием.

Структуру мембраны из привитого полимера можно регулировать. Например, можно регулировать длину привитых цепей. При прочих равных условиях можно ожидать, что гомогенность мембраны увеличивается с уменьшением длины привитых цепей до значения, равного длине одного звена мономера. Длина цепи уменьшается с увеличением мощности дозы при совместном облучении (мономер присутствовал во время облучения). Молекулярная масса привитых цепей, как правило, больше при предварительном облучении (мономер добавили после облучения) [134]. Длину цепи можно уменьшить путем увеличения концентрации инициатора или добавления регуляторов степени полимеризации. Однако регулирование длины привитых цепей не является единственным методом изменения гомогенности мембран из привитого полимера. Степень негомогенности по глубине можно изменять способом, при котором допускается контакт только одной поверхности пленочной подложки с раствором мономера. В таком случае прививка является процессом, регулируемым диффузией, в котором прививка распространяется от поверхности, подвергнутой воздействию, внутрь [135].

Менее гидролитически стойкие полимеры, как, например, ацетат целлюлозы, превращают в иономеры, используя реакционную способность оставшихся свободных гидроксильных групп [45, 61, 136] — уравнения (4.11) — (4.14):

$$\text{АЦОН} + \begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CO \end{matrix}\!\!>\!O \longrightarrow \underset{\text{XVII}}{\text{АЦОCO}(CH_2)_2\text{COOH}}. \qquad (4.11)$$

$$\text{АЦОН} + C_6H_4\begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{NaHCO_3} \underset{\text{XVIII}}{\text{АЦОС}(=O)-C_6H_4-SO_3^-Na^+} \qquad (4.12)$$

$$\text{АЦОН} + \text{ClOC}(CH_2)_{10}\text{Br} + (CH_3)_3N \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{АЦОСО}(CH_2)_{10}N^+(CH_3)_3Br^-. \qquad (4.13)$$

Полимеры (XVII) и (XVIII) являются иономерами на основе сложных эфиров АЦ, которые содержат соответственно слабые и сильные катионообменные группы. Полимер (XIX) — триметиламмониевую соль 11-бромундеканового эфира АЦ — также получают другим путем, а именно, взаимодействием смешанного ангидрида трифторуксусной кислоты с триметиламмониевой солью 11-бромундекановой кислоты (XX) и АЦ:

$$\text{АЦОН} + (CF_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)-O-\underset{\text{XX}}{[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_{10}N^+(CH_3)_3Br^-]} \longrightarrow \text{XIX}. \qquad (4.14)$$

Смешанный ангидрид (XX) легко получают при взаимодействии триметиламмониевой соли 11-бромундекановой кислоты с ангидридом трифторуксусной кислоты (ТФУА):

$$\text{ТФУА} + HOOC(CH_2)_{10}N^{+}(CH_3)_3Br^{-} \longrightarrow \text{XX}. \quad (4.15)$$

Несмотря на то что полимер (XVII) растворим в ацетоне, к полимерам (XVIII) и (XIX) требуется добавлять воду или метанол для сольватации соответственно сильнокислотных и сильноосновных солей до полного диспергирования для получения осветленного раствора в ацетоне. В отсутствие какого-либо растворителя с высокой диэлектрической постоянной для защиты ионов, иономеры либо совсем не будут растворяться (если их емкость высока), или будут образовывать структурные растворы (если их емкость низка).

Иономеры можно использовать либо как индивидуальный полимер для получения мембран, либо в смесях с другими, обычно неионогенными полимерами; при этом получают смешанные [61] или интерполимерные [137] мембраны.

При достаточной совместимости растворов двух полимеров использование смесей иономеров и нейтральных полимеров имеет ряд преимуществ по сравнению с использованием индивидуального иономера. Первое преимущество заключается в более низкой стоимости полимера, поскольку смесь дорогостоящего иономера с недорогим нейтральным полимером дешевле, чем эквивалентное количество дорогостоящего иономера. Вторым преимуществом является повышенная воспроизводимость: легче изменять соотношения компонентов в смеси для получения требуемой мембраны с заданной емкостью, чем синтезировать иономер с емкостью, лежащей в узком интервале значений.

Возможность смешения иономеров с неионогенными полимерами доказывается равноценностью качества гиперфильтрационных мембран, приготовленных только из иономерных гомополимеров с определенной ионообменной емкостью (ИОЕ), и мембран с такой же полной ИОЕ, но приготовленных из смесей иономеров с более высокой емкостью и неионогенного полимера (табл. 4.9).

Иономерные (АЦТЭ) полимеры аналогичны упомянутым выше полимерам (XIX), но их предпочтительно получать из триэтиламина, а не из триметиламина. Использование чистого АЦТЭ (I) (ИОЕ=0,21 мэкв/г) обусловливает поток через мембрану 0,37 $м^3/(м^2 \cdot сут)$ с солезадержанием 93,4%, который приблизительно равен потоку через мембрану из смеси АЦТЭ (II) (ИОЕ=0,36 мэкв/г) с АЦ [0,44 $м^3/(м^2 \cdot сут)$ с солезадержанием 91,6%] в таком соотношении, что полная ИОЕ смешанной мембраны составляет 0,22 мэкв/г. Вследствие равноценности эксплуатационных характеристик двух гиперфильтрационных мембран полагают, что совместимость достигается на молекулярном уровне. Это подтверждается также прозрач-

*Таблица 4.9. Характеристики мембран из АЦ (E-394-60), АЦТЭ и смесей АЦТЭ с АЦ (E-394-60), сформованных сухим методом, для процесса гиперфильтрации 0,5%-го раствора NaCl при 2,8 МПа и 25 °С [61]**

Полимер	ИОЕ, мэкв/г	Стоимость полимера, долл/кг	Поток продукта, л/(м²·сут)	Солезадержание (NaCl), %	КСС**
АЦ (E-394-60)	—	3	246	91,4	12
АЦТЭ (I)	0,21	100	369	93,4	15
АЦТЭ (II)	0,36	—	Очень большой	—	—
АЦТЭ (II)+	0,14	—	262	92,2	13
+АЦ	0,22	68	435	91,6	12
	0,29	—	Очень большой	—	—
АЦТЭ (III)	0,56	—	То же	—	—
АЦТЭ (III)+	0,19	36	303	96,5	29
+АЦ					

* АЦТЭ-полимер — ТЭА-соль 11-бромундеканового эфира АЦ (E-394-60).
** КСС — коэффициент снижения солесодержания, равный отношению концентрации соли в потоке питания к концентрации соли в потоке продукта.

Таблица 4.10. Характеристики мембран из АЦ (JLF-68) и смесей АЦТЭ — производного от АЦ (JLF-68) — с АЦ (JLF-68), сформованных сухим способом, для процесса гиперфильтрации 0,5%-го раствора NaCl при 2,8 МПа и 25 °С [61]

Полимер	ИОЕ, мэкв/г	Стоимость полимера, долл/кг	Поток продукта, л/(м²·сут)	Солезадержание (NaCl), %	КСС
АЦ (JLF-68)	—	3	172	94,6	18
АЦТЭ*+	0,07	—	62	98,7	77
+АЦ (JLF-68)	0,11	—	70	98,7	77
	0,15	—	106	99,0	100
	0,17	—	135	99,1	111
	0,19	36	217	98,5	67
	0,20	—	226	97,5	40
	0,22	—	262	74,3	4
АЦТЭ	0,56	100	Очень большой	—	—

* АЦТЭ-полимер — ТЭА-соль 11-бромундеканового эфира АЦ (JLF-68); ИОЕ=0,56 мэкв/г.

Таблица 4.11. Характеристики мембран из АЦ (JLF-68) и смесей АЦТЭ — производного АЦ (E-383-40) — с АЦ (JLF-68), сформованных сухим способом, для процесса гиперфильтрации 0,5%-го раствора NaCl при 2,8 МПа и 25 °С [61]

Полимер	ИОЕ, мэкв/г	Стоимость полимера, долл/кг	Поток продукта, л/(м²·сут)	Солезадержание (NaCl), %	КСС
АЦ (JLF-68)	—	3	172	94,6	18
АЦТЭ*+	0,14	—	111	98,55	69
+АЦ (JLF-68)	0,16	—	127	98,85	87
	0,18	—	197	98,72	78
	0,21	31	217	98,72	78

* АЦТЭ-полимер — ТЭА-соль 11-бромундеканового эфира АЦ (E-383-40); ИОЕ=0,72 мэкв/г.

ностью растворов смесей (когда добавляют метанол) и глянцевитостью поверхностных слоев полученных мембран. Данные, свидетельствующие о высокой степени совместимости полимеров в смесях и равноценности эксплуатационных характеристик гиперфильтрационных мембран с равными ИОЕ, приведены в табл. 4.10 и 4.11.

Из данных, приведенных в таблицах, видно, что два различных нейтральных полимера из АЦ, на основе которых были получены иономеры с разными емкостями и смешанные мембраны с равными ИОЕ, практически привели к одинаковым результатам.

4.4. ВОДНЫЕ КЛАСТЕРЫ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ МЕМБРАНА — ВОДА

Поскольку мембранные процессы разделения в водных системах имеют важное значение, свойства воды и особенности взаимодействия между водой и растворенным веществом могут быть использованы для объяснения основных причин взаимодействий растворитель — растворитель и растворитель — растворенное вещество. Уникальные свойства воды и водных растворов достаточно полно обобщены в обзорах [138, 139]. Однако до настоящего времени существуют различные точки зрения на то, что представляет собой структура воды в действительности. Согласно модели мерцающих кластеров Фрэнка и Вэна [140], возникновение водородных связей в жидкой воде возможно благодаря кооперативному механизму их образования, при котором некоторое число водородных связей одновременно образуется и разрывается в группе молекул воды (рис. 4.24). Слабая ковалентность водородной связи обусловливает определенную степень разделения заряда и, следовательно, образование новых связей молекулами, которые уже связаны. Молекулы воды группируются, что приводит к возникновению максимального числа водородных связей в кластере (в кластере при 25 °С содержится ≈100 молекул), которые образуют сферы, где стабилизация связей для молекул, находящихся внутри, больше, чем тех, которые располагаются на поверхности. Образование и растворение этих кластеров регулируется локальными высокоэнергетическими флуктуациями. Несмотря на то что их времена жизни короткие (10^{-11}—10^{-10} с), тем не менее они на два или три порядка больше, чем период колебательного движения молекулы [142].

Вода имеет рыхлую структуру и содержит множество полостей, похожих на те, которые есть во льду. Полагают, что полости содержат плотную жидкость, состоящую из не связанных водородными связями молекул. Вода в кластерах и вода, не имеющая водородных связей, находятся в равновесии друг с другом. Легко поддающееся изменению равновесие между упорядоченными и разупорядоченными состояниями в жидкой воде

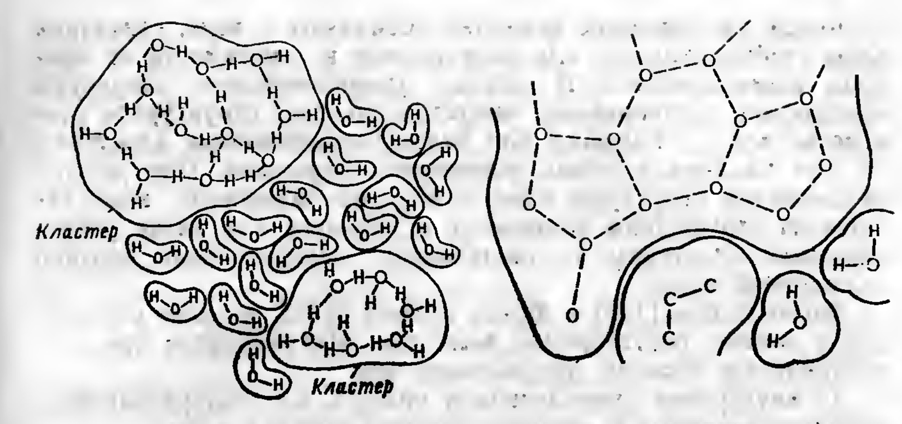


Рис. 4.24. Жидкая вода, содержащая кластеры, образованные водородными связями, и несвязанные молекулы [141]

Рис. 4.25. Поперечное сечение кластера, образованного водородными связями, вблизи углеводородной молекулы растворенного вещества [141]

обусловливает ее необычные свойства, в частности способность увеличивать упорядоченность взаимодействием как с активными частицами (например, с катионами с высокой плотностью заряда), так и с инертными растворенными веществами, с которыми она, казалось бы, не может взаимодействовать никаким способом. В присутствии инертных растворенных веществ, например алифатических углеводородов, вода подвергается гидрофобной гидратации, проявляющейся в образовании зоны «плавающих айсбергов». Гидрофобная гидратация, возможно, обусловлена отталкиванием молекул воды молекулами растворенного вещества таким образом, что плотные неассоциированные молекулы воды разворачиваются в противоположную сторону и повышают общую структурную упорядоченность, образуя более упорядоченные и(или) дополнительные мерцающие кластеры (рис. 4.25). Фрэнк и Эванс [143] приписали это неожиданное явление взаимодействию типа «масло на взбитой воде», при котором слабая поляризуемость инертного растворенного вещества приводит к неспособности передавать воздействия, приводящие к разрушению кластеров. Вследствие этого воздействие на кластеры локально смягчается. В свою очередь, кластеры, находящиеся в зоне такого смягченного воздействия, обеспечивают «защиту поверхности» льдоподобных кластеров, соседних с ними. То, что многообразие противоположных химических воздействий может привести к синергизму в повышении упорядоченности, которая, в свою очередь, может затем возрасти при воздействии пространственно упорядоченной матрицы, включающей, например, полости между регулярно расположенными кристаллитами равных размеров, согласуется с образованием дальнего порядка и иммобилизацией воды внутри мембраны и у границы раздела мембрана — раствор.

Когда растворяемое вещество добавляют к воде, структура воды стабилизируется или разрушается в зависимости от природы взаимодействий. В случае упорядочивания структуры присутствие растворенного вещества сдвигает структурное равновесие воды к большим или более упорядоченным кластерам за счет наличия плотных мономерных агрегатов. При разупорядочивании структуры присутствие растворенного вещества сдвигает структурное равновесие к меньшим или менее упорядоченным кластерам и увеличивает концентрацию плотной мономерной воды.

Фрэнк и Вэн [140] и Фрэнк и Эванс [143], впервые рассматривая ионные растворенные вещества, постулировали три концентрические области, окружающие ион:

1) внутренняя упорядоченная область из поляризованных, иммобилизованных и электрострикттных молекул воды;

2) промежуточная деструктурированная область, в которой вода менее похожа на лед, т. е. молекулы воды более хаотично расположены, чем в упорядоченной воде;

3) внешняя область, содержащая воду, которая имеет нормальную структуру жидкости.

Для ионов с высокой плотностью заряда наблюдается порядок в расположении диполей воды в гидратном слое или слоях различных ионов. Такие молекулы воды имеют тенденцию к образованию прочно связанного, ориентированного гидратного слоя вокруг ионов того или иного заряда. Естественно предположить, что в случае катионов атомы кислорода воды ориентируются по направлению к иону, тогда как в случае анионов таким же образом ориентируются атомы водорода. Для некоторых ионов с высокой плотностью заряда [маленький кристаллический радиус и(или) высокий заряд] электрическое поле на расстоянии до нескольких молекулярных диаметров от этого слоя является достаточно сильным для того, чтобы ориентировать диполи воды радиально и таким образом препятствовать или сдерживать образование обычной тетраэдрической конфигурации воды.

К ионам, образующим сетчатую структуру, относятся небольшие или многовалентные ионы, такие как Li^+, Na^+, H_3O^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, OH^- и F^-. Молекулы воды вокруг иона менее подвижны, чем те, которые находятся в объеме; это явление называют «положительной гидратацией Самойлова» [144, 145]. Такие ионы увеличивают вязкость воды и проникают через нейтральные (не способные к ионному обмену) мембраны медленнее, чем ионы, разупорядочивающие структуру [46].

Большие одновалентные ионы, такие как K^+, NH_4^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, BrO_3^-, IO_3^- и ClO_4^-, как правило, оказывают разупорядочивающее влияние на сетчатую структуру. Самое большое, на что способно поле этих ионов, — ориентировать молекулы воды в слое, непосредственно граничащем с ионом, тогда как за этим слоем наблюдается их разупорядочивающее влияние на структуру. В присутствии таких ионов молекулы воды, отличные от тех, которые находятся в соседнем с ионом слое, имеют бо́льшую подвижность, чем в объеме. При этом вязкость раствора уменьшается, а проницаемость мембраны увеличивается. Такое явление называют «отрицательной гидратацией» [144, 145]. Воздействие асимметричных ионов, таких как IO_3^-, SO_4^{2-}, $PtCl_6^{2-}$ и OH^-, изменяется при разных положениях иона на поверхности. Несмотря на это, при образовании сетки особенно сильно должен связываться первый слой воды и отсутствовать какие-либо взаимодействия между первым и вторым слоями. Относительно большие ионы, такие как R_4N^+, $Pt(NH_3)_4(HC_2)Cl^{2+}$, $Pt(NH_3)_6^{4+}$ и $Fe(CH)_6^{4-}$, имеют такой диффузионный заряд, что по существу они не гидратируются, однако оказывают упорядочивающее влияние, очень сходное с воздействием нейтральных растворенных веществ, т. е. и в этом случае происходит упорядочивание структуры в объеме раствора. В случае симметричных отрицательных ионов с низкой плотностью заряда, таких как I^- и ClO_4^-, разрушающее воздействие распространяется во всем пространстве, окружающем ион, так что энергия активации перемещения молекул воды от соседних с ней молекул выше энергии активации перемещения молекул воды от иона I^-. Разница между большими положительными ионами, такими как R_4N^+ (которые улучшают структуру воды в объеме раствора), и большими отрицательными ионами, такими как I^- и ClO_4^- (которые разрушают структуру воды), непонятна, но, возможно, связана с ранее упомянутыми различиями во внутренней ориентации атомов кислорода и водорода в зависимости от вида заряда (положительный или отрицательный) иона.

Рассмотрение влияния растворимых неэлектролитов на структуру воды полезно при изучении взаимодействия между полимерными мембранами и водой, поскольку такие системы используются в качестве модельных. Даже из поверхностного взгляда на структуру простых жидких спиртов очевидно, что их способность образовывать водородные связи меньше, чем у воды. Они имеют только один атом водорода, способный к образованию водородной связи, а органическая группа пространственно затрудняет ассоциацию. Однако это не значит, что образование димеров более вероятно, чем ассоциатов с бо́льшим числом молекул; на самом деле наблюдается обратное: например, тетрамер метанола значительно более устойчив, чем димер [147]. Поскольку для спиртов образование линейных полимеров более предпочтительно, чем трехмерных, их структурные характеристики отличаются от таковых для воды.

При добавлении к воде небольших количеств метанола, этанола или *n*-пропанола [148] межфазное поверхностное натяжение между гексаном и водой (по крайней мере при температурах ниже 35 °C) увеличивается. Этот факт согласуется с возрастанием структурной упорядоченности в водно-спиртовых

системах. Более того, добавление небольшого количества воды к *трет*-бутанолу или к изобутанолу является причиной уменьшения диэлектрической проницаемости ε, что является дополнительным признаком сильной ассоциации между спиртовыми и водными OH-группами [142]. Возможно, что при низких концентрациях спирты не разупорядочивают мерцающие кластеры воды и не приводят к разрушению структуры. Возможно, они занимают пространство между кластерами воды и улучшают структуру плотной мономерной воды. Однако при более высоких концентрациях наблюдаются разрушение сетчатой структуры и ее уплотнение вследствие снижения концентрации водородных связей во всем объеме раствора. Заслуживает внимания и то, что в условиях стерических ограничений способность спиртовых групп OH связывать протоны больше, чем групп OH воды, и увеличивается в ряду [149]: метанол<этанол<изопропанол<бутанол. Однако, например, мочевина, несмотря на способность образовывать водородные связи, оказывает разупорядочивающее воздействие на сетчатую структуру воды. Это обусловлено разрушением кластеров вследствие пространственной затрудненности для проникновения мочевины в тетраэдрическую структуру воды.

Поведение воды в мембранах и на их поверхности было предметом широкого обсуждения. Существуют два противоположных мнения: приверженцы феноменологического подхода с неохотой принимают идею о существовании какого-либо дальнего порядка у воды вблизи межфазных границ, а приверженцы структурного подхода верят в существование значительных количеств связанной воды. На присутствие связанной воды указывают всякий раз, когда физические свойства суспензии полимера не могут быть без труда объяснены свойствами макромолекул и свойствами среды, в которой образуется суспензия. Эту концепцию можно также распространить на гель-мембраны, т. е. на трехмерные структуры, которые не удается растворить ни одним из существующих способов.

Колебания молекул связанной воды имеют частоты, промежуточные между частотами колебаний молекул льда и нормальной воды [150]. Поэтому со структурной точки зрения связанная вода занимает промежуточное место между обычной водой и льдом. Колебания связанной воды имеют более широкий диапазон значений постоянной времени по сравнению с обычной водой, что служит признаком изменения характеристик связанной воды, обусловленного различными энергиями активации. Другими словами, вода не только может быть связана, но степень этой связанности может быть различной. Очень вероятно, что переход от более сильно (первично) связанных молекул воды во внутренней гидратной оболочке к менее сильно (вторично) связанным молекулам воды в последующих гидратных слоях происходит не дискретно, а через молекулы воды, находящиеся в промежуточных энергетических

состояниях [146]. Более низкое значение ε связанной воды по сравнению с нормальной указывает на более низкую подвижность и, следовательно, на более низкую способность к гидратации ионообразующих растворенных веществ.

По аналогии с известными воздействиями растворенных веществ на структуру воды, Берендсон и Мигхельсен [151] предсказали следующие особенности взаимодействия полимер — вода:

1) полярные боковые группы должны были бы гидратироваться индивидуально, но они оказывают разупорядочивающее влияние на структуру последующих после первого слоев (в действительности не все полярные группы способны гидратироваться, так что полярность не всегда означает гидрофильность);

2) наличие неполярных боковых групп должно приводить к возникновению структуры, подобной той, которая образуется под влиянием неполярных растворенных веществ;

3) фрагменты главной цепи с атомами, не способными быть донорами или акцепторами для образования водородной связи, будут вести себя как неполярные растворенные вещества;

4) фрагменты главной цепи, способные образовывать водородные связи с водой, будут приводить к сохранению или разупорядочиванию структуры в зависимости от геометрии групп, образующих водородные связи; если геометрия такова, что группы, с которыми вода может быть связана, образуют порядок, соответствующий структуре льда I, то следует ожидать, что структура сохранится; у гидрофобных главных цепей подобные воздействия, возможно, имеют место в том случае, если короткие полярные боковые цепи повторяют структуру, соответствующую упорядоченной решетке воды; более сильные воздействия характерны для жестких главных или боковых цепей.

Понимание основных принципов, описывающих структуру воды и взаимодействие мембрана — вода, упрощает задачу тщательного отбора и синтеза новых перспективных полимеров для гиперфильтрационных мембран. Например, для гиперфильтрационных мембран из ацетата целлюлозы оказывается, что гидратация гидрофильных гидроксильных групп, образование водных оболочек около гидрофобных ацетатных групп и жесткость молекул целлюлозы оказывают совместное влияние на повышение вязкости (и, следовательно, на снижение ε) воды, необходимое для практически полного выделения соли.

Данные ядерного магнитного резонанса, служащие доказательством присутствия гидрата коллагена, согласуются с данными об адгезии молекул воды друг к другу и с тем, что молекулы коллагена образуют цепи в направлении волокон. Время жизни молекул воды в микроцепи составляет 10^{-6} с, т. е. в 10^5—10^6 раз больше, чем в мерцающем кластере, и в 10^8—10^9 раз больше, чем время, необходимое для колебания моле-

кулы. Поэтому при сравнении с упорядоченной водой воду, связанную в коллагене, можно рассматривать как неподвижную. Линг [152] сослался на данные о сорбции вода — пар как на признак того, что вода в коллагене поляризована и ориентирована в множестве слоев. Он также определил, что равновесная концентрация иона Na^+ в связанной воде составляет только $\approx 0,1$ от равновесной концентрации во внешней среде.

Полагают, что связанная вода играет важную роль во многих процессах разделения водных растворов. Наличие связанной воды является одной из причин селективности ионообменных мембран, а ее присутствие в поверхностном слое гиперфильтрационных обессоливающих мембран, по-видимому, составляет основу их способности задерживать соль.

Отсутствие взаимодействий мембрана — вода, характерное для гидрофобных материалов (таких как полиэтилен), приводит к более сильному межфазному поверхностному натяжению. Молекулы воды в этом случае образуют кластеры друг с другом, а не смачивают поверхность мембраны. Поскольку движение по каналам больших кластеров из молекул воды более затруднено, чем движение небольших кластеров или отдельных молекул, то проницаемость снижается с уменьшением взаимодействия мембрана — растворитель.

Влияние ряда структурных групп на сорбцию воды как функцию относительной влажности рассмотрено в [153].

4.5. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ И УЛУЧШЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Хотя важнейшие свойства, влияющие на выбор полимера для мембран различного назначения, в общих чертах были уже рассмотрены, анализ нескольких конкретных примеров будет полезным для знакомства читателя с методом, в котором эти принципы применяются на практике.

Несмотря на то что микрофильтрационные мембраны из НЦ или НЦ — АЦ пригодны для использования в виде плоских фильтрующих дисков в плоскорамном элементе, по своей прочности и эластичности они пригодны также для использования в патронных фильтрах. Возможно дополнительное введение низкомолекулярных пластификаторов (таких как глицерин), чтобы мембраны можно было скручивать, но такая обработка приводит к снижению прочности материала, особенно после обработки в автоклаве. Однако использование высокомолекулярного нерастворимого и неэкстрагируемого пластификатора представляется заманчивым. Ввиду неполного понимания факторов, определяющих совместимость полимерных смесей, выбор этилцеллюлозы (ЭЦ) в качестве полимерного пластификатора для замены АЦ в смеси НЦ — АЦ был осуществлен в большей степени эмпирическим путем. Целесообразность такого выбора для обеспечения совместимости может быть

обусловлена кислотно-щелочным взаимодействием, так как НЦ является кислотой, а ЭЦ — основанием Льюиса. Стандартный раствор состоял из указанной смеси, ацетона в качестве растворителя и 1-бутанола в качестве нерастворяющего порообразователя. Полученная мембрана из НЦ — ЭЦ была прочной и эластичной, но совершенно непроницаемой. Порозность мембраны, определенная гравиметрически, оказалась такой же, как и мембраны из НЦ — АЦ. Смачиваемость в воде была плохой, несмотря на то что присутствовал глицерин; однако смачиваемость в изопропаноле была прекрасной. Проницаемость водных растворов была нормальной, если мембраны первоначально смачивали в изопропаноле. Эти факты согласуются с растворимостью ЭЦ в спиртах. После испарения ацетона происходила фазовая инверсия, появлялись мицеллы из нерастворимого в спиртах НЦ и формировалась гель-мембрана. Однако ЭЦ оставалась в растворе до тех пор, пока не испарялся спирт, после чего образовывались пленки, которые покрывали поры в матрице НЦ. В результате полученная смешанная мембрана оказывалась непроницаемой для воды. Погружением в спирт удаляли тонкие пленки из ЭЦ и восстанавливали проницаемость. Проблема проницаемости была решена [154] при использовании нерастворимой в спиртах цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ), относящейся к классу простых эфиров и потому являющейся основанием Льюиса, совместимым с НЦ. Когда фазовая инверсия происходит в смешанном растворе НЦ — ЦЭЦ, оба полимера участвуют в мицеллообразовании и ни один из них не остается в спирте, что предотвращает образование пленок, закрывающих поры в мембране.

Недостатком мембран из НЦ—АЦ является низкая смачиваемость в отсутствие смачивающих агентов. Однако поскольку экстрагируемые вещества должны всегда содержаться в минимальном количестве, то рекомендуется по возможности избегать использования поверхностно-активных веществ. В некоторых случаях достаточно использовать, например, глицерин [82]. Более надежное (хотя и более дорогое) решение этой проблемы заключается в том, чтобы ковалентно присоединить неионогенные поверхностно-активные вещества к АЦ и к смеси, т. е. получить привитой сополимер АЦ с НЦ [155]. Взаимодействие гексаметилендиизоцианата (ГДИ) или толуилендиизоцианата (ТДИ) и полиоксиэтиленнонилфенола со 100 моль этиленоксида и последующая реакция этого аддукта с эквивалентным количеством АЦ со степенью замещения 2,3 привели к получению АЦ с привитым полиоксиэтиленоксидом, содержащего 20% ПЭГ. Низкая эффективность прививки обусловлена тем, что аддукт является смесью продуктов, а также кинетическими факторами, затрудняющими прививку. Тем не менее требуемый результат был достигнут.

При использовании гиперфильтрационных мембран из АЦ для деминерализации нехлорированной водопроводной воды

они подвергаются разрушению и деструкции при воздействии ряда микроорганизмов. Стойкость к действию микроорганизмов достигается при применении производного АЦ — смешанного сложного эфира АЦ с четвертичными аммониевыми группами, который образуется при взаимодействии оставшихся свободными гидроксильных групп АЦ с «мономером» Ω-галогенацилхлорида в присутствии третичного амина (см. табл. 4.8). Первым полимером, полученным таким способом, была пиридиновая соль хлорацетата АЦ. Однако сильный индукционный эффект четвертичной аммониевой группы ослаблял сложноэфирную связь, что приводило к гидролизу. Смешанный эфир легко превращался обратно в исходный АЦ, подвергающийся биодеструкции. Индукционный эффект может быть уменьшен, а гидролитическая стабильность повышена при увеличении числа атомов углерода, которые отделяют сложноэфирную группу от четвертичных аммониевых групп [60]. Однако в этом случае мембраны приобретают тенденцию к набуханию, что приводит к увеличению проницаемости и уменьшению селективности во времени. Тогда было предложено получить цепь, содержащую более 11 атомов углерода (что уменьшает гидрофильность), и заменить пиридин, растворяющий АЦ, на триметиламин, не растворяющий АЦ. Это приводит к возрастанию взаимодействия П—П и способствует эффективному образованию поперечных связей [61]. При использовании цепей C_{11} значительно повышается селективность мембран. Кроме того, формовочные растворы более прозрачны и проявляют бо́льшую способность к разбавлению нерастворителем, чем растворы смешанных сложных эфиров АЦ, содержащих более короткие цепи. Благодаря этому поверхностные слои мембран, содержащие мономер с длинной цепью, имеют бо́льший глянец и бо́льшую однородность, чем слои, содержащие мономер с короткой цепью. Эти результаты навели на мысль, что боковые группы с длинной цепью увеличивают растворимость смешанного эфира и происходит переплетение цепей, в значительной мере уменьшающее число дефектов в поверхностном слое. Чтобы исследовать влияние только длины цепи и отделить его от суммарного влияния длины цепи и связанной с ней положительно заряженной группы, синтезировали и отлили в мембраны лаурат АЦ (ЛАЦ). Растворимость, прозрачность раствора, способность к разбавлению нерастворителем, глянец мембраны и селективность возросли, как и в предыдущем случае, но проницаемость составляла десятую часть от проницаемости мембраны, содержащей длинную цепь с ионогенной группой. Поэтому пришли к выводу, что длинная цепь придает мембране высокую селективность, а четвертичная аммониевая группа — высокую проницаемость. Далее сделали предположение, что явно лучшие растворимость и селективность служат признаком образования более плотных клубков молекул в формовочных растворах и формирования более плотной («застеклованной») структуры в поверхностном слое мембраны. Если эта гипотеза и ее многочисленные следствия окажутся правильными, то это будет способствовать разработке более селективных асимметричных мембран для гиперфильтрации и процессов газоразделения.

Было опробовано несколько способов максимального уменьшения уплотнения и происходящей в результате этого потери проницаемости, которые наблюдаются при эксплуатации мембран при повышенных давлениях. Первый способ состоял в добавлении ненасыщенного мономера, например хлорангидрида метакриловой кислоты, в полимер для мембраны и в полимеризации его *in situ* на стадии, следующей за формованием мембраны [44]. Метакриловый эфир ацетата целлюлозы со степенью замещения ацетильными группами, равной 2,3, и со степенью замещения группами метакриловой кислоты, равной 0,2—0,4, отливали в мембраны и вулканизовали отжигом в присутствии окислительно-восстановительной системы, состоящей из восстанавливающего агента ($NaHSO_3$ или Na_2SO_3), окислителя (H_2O_2 или $K_2S_2O_8$) и неорганического активатора ($FeSO_4$ или $CuSO_4$) до состояния, при котором 90% полимера не растворяется в ацетоне. Полученные мембраны сохраняли 90% первоначальной проницаемости после года эксплуатации при давлении 5,6 МПа (необработанная мембрана сохранила 65% проницаемости). Кроме того, улучшились характеристики задерживания потока [56].

Другой способ заключался в смешении полистирола (ПС) с АЦ. Однако ввиду несовместимости АЦ и ПС в растворе получались привитые сополимеры АЦ — ПС [57]. Последующие исследования показали, что свойства плотных пленок из АЦ при растяжении можно изменить прививкой стирола к АЦ. Несмотря на то что лучшим способом достижения совместимости АЦ и ПС является прививка длинных цепей ПС к длинным цепям АЦ [156], прививка коротких цепей ПС на АЦ оказывает наибольшее влияние на свойства при растяжении [57]. Растворимость привитых сополимеров из АЦ—ПС рассматривается в гл. 5.

Как было замечено ранее, недостаточная смачиваемость микрофильтрационных мембран может играть как положительную, так и отрицательную роль. Мембраны для оксигенации крови должны быть проницаемы для кислорода и диоксида углерода и непроницаемы для плазмы крови. Внедрение плазмы в асимметричную либо в микропористую мембрану подавляет поток кислорода. Для увеличения проницаемости кислорода внедрение плазмы в ЭЦ пленки регулировали взаимодействием ЭЦ с перфтобутирилхлоридом с получением перфтобутирата ЭЦ, который являлся значительно более гидрофобным полимером, чем исходный материал из ЭЦ [157]. Поверхностная обработка силоксанами также может превращать хорошо смачиваемые мембраны (например, из найлона 6,6 и найлона 6) в гидрофобные.

Из-за необходимости сохранения вязкости и одновременно способности к разбавлению при высокой концентрации порообразователей полимеры, используемые в методе сухого формования, должны, как правило, иметь более высокую молекулярную массу, чем полимеры, используемые в других процессах, основанных по инверсии фаз. Однако такие полимеры не всегда выпускаются промышленностью, и в некоторых случаях их необходимо синтезировать. Так, для увеличения способности к разбавлению нерастворителем растворов поликарбоната (на основе бисфенола А), которая недостаточна для получения мембран с высокой пористостью, был синтезирован блок-сополимер из поликарбоната и полиэфира (содержащего 5% ортофталевой кислоты) [7]. Слишком высокая ползучесть при растяжении этого полимера была существенно уменьшена заменой бисфенола А на тетрахлорбисфенол А.

Однако этот метод неприменим для полисульфона, на основе которого синтезировать блок-сополимеры значительно тяжелее, чем блок-сополимеры поликарбоната. Поэтому для получения материалов, растворы которых имели бы требуемую вязкость при довольно низких концентрациях, обеспечивающих достаточную способность к разбавлению нерастворителем, было использовано введение метиленовых мостиков при хлорметилировании (промышленного полимера). Растворимость полиэфиров, по крайней мере таких как полипиваллолактон и полиэфир из терефталевой кислоты и *транс*-2,2′,4,4′-тетраметил-1,3-циклобутандиола, которые содержат сдвоенные метильные группы, можно увеличить при хлорировании [158].

Для того чтобы максимально снизить загрязнение полых волокон в процессе извлечения положительно заряженных электролитных частиц при ультрафильтрации сточных вод, использовали модифицированный полисульфон. Прививка виниловых мономеров, содержащих четвертичные аммониевые группы, к поверхности полых волокон обеспечивает отталкивание зарядов, необходимое для значительного уменьшения загрязняемости, а следовательно, и для увеличения времени между промывками [159].

В настоящее время существует несколько способов увеличения стойкости к воздействию хлора тонкопленочных композиционных мембран. В одном способе используют пиперазинамиды, не содержащие NH-групп в главных цепях полимера [87], в другом — полисульфон, который сульфируют до тех пор, пока он не станет растворимым в воде, после чего его наносят в виде тонкой пленки из водных растворов и вулканизуют до водонерастворимого состояния введением серных мостиков [68].

В качестве последнего примера приведем два способа контроля набухания в сульфированных перфториономерах. В обоих способах используют слабокислотный карбоксилированный перфториономер с сильнокислотным сульфированным полимером. Однако в первом случае применяют поверхностную обработку, которая приводит к образованию карбоксилатсодержащего слоя толщиной 2—10 мкм, тогда как во втором случае карбоксилатсодержащий слой толщиной 70 мкм наносят на перфторсульфированную мембрану толщиной 100—300 мкм [118]. С точки зрения энергетических затрат, предпочтительно использование более тонкого карбоксилатсодержащего слоя, а с точки зрения прочности мембраны и продолжительности срока ее службы — более толстого.

Библиографический список

1. J. More, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 835 (1964).
2. *Know More About Your Polymer,* Waters Associates Inc., Milford, MA.
3. *Theory of Gel Permeation Chromatography* TN-86, Perkin Elmer, Norwalk, CT.
4. D. van Krevelen and P. Hoftyzer, *Properties of Polymers,* 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 1976.
5. *Nitrocellulose,* Wolff Walsrode, Bomlitz, Germany.
6. J. Brydson, *Plastics Materials,* 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
7. R. Kesting, U.S. Patent 3,945,926, 1976.
8. F. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science,* 2nd Ed., Wiley, New York, 1971.
9. H. Mark, *CHEMTECH,* **14**(4), 220 (1984).
10. R. Chern, K. Koros, E. Sanders, S. Chen, and H. Hopfenberg, in *Industrial Gas Separations,* T. White, Jr., C. Yon, and E. Wagener, Eds., Chap. 3, ACS Symposium Ser. No. 223, American Chemical Society, Washington, D.C. 1983.
11. *Celgard® Microporous Polypropylene Film,* Celanese Fibers Marketing Co., Charlotte, N.C.
12. Gore-Tex® Membrane Products, M.L. Core and Associates, Inc. Elkton, MD.
13. B. Wunderlich, *Adv. High Polymer Res.* **5**(4), 568 (1967/1968).
14. P. Debye and D. Scherrer, *Z. Phys.*, **17**, 227 (1916); A. Hull, *Phys. Rev.*, **10**, 661 (1914).
15. S. Lasoski and W. Cobbs, *J. Polym. Sci.*, **36**, 21 (1959).
16. S. Reitlinger and I. Yarko, *Colloid J. (USSR)* (English trans.), **17**, 369 (1955).
17. E. Ott, H. Spurlin, and M. Grafflin, Eds., *Cellulose and Cellulose Derivatives,* Interscience, New York, 1955, p. 1063.
18. R. Siu, *Microbial Degradation of Cellulose,* Reinhold, New York 1965.
19. R. Nickerson, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1022 (1941); **34**, 85, 1480 (1942).
20. G. Jones and F. Miles, *J. Soc. Chem. Ind.*, **52**, T251 (1933).
21. W. Higley, in OSW R&D Report 154 (November 1965).
22. D. Brubaker and K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1465 (1952).
23. H. Schnell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates,* Interscience, New York, 1964, p. 131.
24. F. Hellferich, *Ion Exchange,* McGraw-Hill, New York, 1962.
25. A. Castro, U.S. Patent 4,247,498 (1981).
26. *Modern Plastics Encyclopedia,* vol. 53, no. 10A, McGraw-Hill, New York, 1976—1977, p. 32.
27. W. Worthy, *Chem. Eng. News,* **56**, 23 (December 11, 1978).
28. *Modern Plastics Encyclopedia,* vol. 53, no. 10A, McGraw-Hill, New York, 1976—1977.

29. Millipore Filter Corporation, New Bedford, MA.
30. W. Benzinger, U.S. Patent 4,384,047 (1982).
31. V. Stannett and H. Yasuda, "Permeability", in *Crystalline Olefin Polymers*, Pt. 2, Interscience, New York, 1965.
32. H. Lonsdale et al., OSW R&D Report 577 (March 1970).
33. H. Spencer, Paper presented at the 187th National Meeting, American Chemical Society, St. Louis, April 1984.
34. J. Abrams and L. Benezra, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 7, Ion Exchange Polymers, Wiley, New York, 1967.
35. M. Refojo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3161 (1965).
36. H. Yasuda et al., *J. Polym. Sci.*, **A1(4)**, 2913 (1966).
37. Wafilin Co., Entscheede, The Netherlands.
38. Y. Hashino, M. Yoshino, H. Sawaby, and S. Kawashima, U.S. Patent 3,933,653 (1976).
39. Rhone-Poulenc Industries, Lyon, France.
40. Y. Sakai, H. Tsukamoto, Y. Fryli, and H. Tanzawa, in *Ultrafiltration Membranes and Applications*, A. Cooper, Ed., Plenum, New York, 1980.
41. General Electric Company, Pittsfield, MA.
42. A. Noshay, M. Matzner, and T. Williams, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **12**, 268 (1973).
43. A. Noshay and M. McGrath, *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*, Academic, New York, 1977.
44. J. Henis and M. Tripodi, U.S. Patent, 4,230,463 (1980).
45. R. Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*, McGraw-Hill, New York, 1971.
46. R. Kesting, "Asymmetric Cellulose Acetate Membranes" in *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, S. Sourirajan, Ed., NRCC Publ. No. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
47. R. Seymour and E. Johnson, *Coatings Plastics Prepr.* **36**(2), 668 (1976).
48. D. Johnson U.S. Patent 3,447,939 (1969).
49. C. McCormick and T. Shen, cited on p. 62, *Chem Eng. News*, (September 7, 1981).
50. H. Lonsdale, U. Merten, and R. Riley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1341 (1965).
51. W. Moore, "Concentrated Solutions", in *Cellulose and Cellulose Derivatives*, N. Bikales and L. Segal, Eds. Chap. 5, Vol. V, Pt. IV, Wiley-Interscience, New York, 1970.
52. C. Cannon, U.S. Patent 3,497,072 (1970).
53. C. Reid and E. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 133 (1959).
54. S. Loeb and S. Sourirajan, U.S. Patent 3,233,132 (1965).
55. G. Miles, French Patent 358,079.
56. D. Hoernschemeyer, R. Lawrence, C. Saltonstall, and O. Schaeffler, "Stabilization of Cellulosic Membranes by Crosslinking", in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
57. F. Kimura Yeh, H. Hopfenberg, and V. Stannett, "The Preparation and Properties of Styrene Grafted Cellulose Acetate Membranes", in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
58. U. Merten, H. Lonsdale, R. Riley, and K. Vos, OSW R&D Report 265 (1967).
59. R. Kesting, U.S. Patent 3,884,801 (1975).
60. R. Kesting, U.S. Patent 4,035,459 (1977).
61. R. Kesting, J. Newman, K. Nam, and J. Ditter, *Desalination*, **46**, 343 (1983).
62. S. Peterson, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **526**, 205 (1949).
63. R. Kesting, J. Ditter, K. Jackson, A. Murray, and J. Newman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1439 (1979).
64. E. Klein and J. Smith, "The Use of Solubility Parameters for Reverse Osmosis Membrane Research", in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.

65. B. Baum, R. White, and W. Holley, Jr. "Porous Tubulets for Desalination Barriers", in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
66. V. Fiedler and J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **67**, 179 (1973).
67. J. Cadotte, U.S. Patent 3,926,798 (1976).
68. J. Quentin, U.S. Patent 3,709,841 (1975).
69. J. Coleske, "Blends Containing Poly(ε-Caprolactone) and Related Polymers", in *Polymer Blends*, D. Paul and S. Newman, Eds., Vol. 2, Academic, New York, 1978.
70. Nuclepore Corp. Pleasanton, CA.
71. R. Kesting, U.S. Patent 3,957,651 (1976).
72. H. Hoehn and J. Richter, U.S. Patent Reissue 30,351 (1980).
73. Reemay Products, E. I. DnPont de Nemours, Wilmington, DE.
74. Eaton Dikeman, Division of Knowlton Brothers, Mt. Holly Springs, PA.
75. D. Lyman, B. Loo, and R. Crawford, *Biochemistry*, **3**, 985 (1964).
76. B. Fisher and P. Cantor, *Modified Polycarbonate Membranes for Dialysis*, Report PB 213-150 to NIAMD (January 1972).
77. D. Lyman, *Ann. N.Y., Acad. Sci.*, **146**(1), 113 (1968).
78. M. Kohan, Ed., *Nylon Plastics*, Wiley, New York, 1973.
79. P. Blais, "Polyamide Membranes", in *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, S. Sourirajan, Ed., NRCC Publ. No. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
80. Pall Filter Corp., Glen Cove, NY.
81. D. Pall, U.S. Patent 4,340,479 (1982).
82. R. Kesting, L. Cunningham, M. Morrison, and J. Ditter, *J. Parenteral Sci.*, **37**(3), 97 (1983).
83. R. Kesting, U.S. Patent 4,450,126 (1984).
84. D. Pall and F. Model, U.S. Patent 4,340,480 (1982).
85. BCI 800 Series Nylon Resins, Technical Bulletin VIIIA, Belding Chemical Industries, New York.
86. P. Morgan, *Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods*, Interscience, New York, 1965.
87. L. Credali, A. Chiolle, and P. Parrini, *Desalination*, **14**, 137 (1974).
88. J. Richter and H. Hoehn, U.S. Patent 3,567,732 (1971).
89. J. Glater and M. Zachariah, Paper presented at 189th National Meeting, American Chemical Society, Philadelphia, PA, August 1984.
90. F. Model, H. Davis, and J. Poist, "PBI Membranes for Reverse Osmosis", in *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, S. Sourirajan, Ed., NRCC Publ. No. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
91. S. Hara, K. Mori, Y. Taketani, and M. Seno, *Proc. Fifth Int. Symp. Fresh Water from tht Sea*, **4**, 53 (1976).
92. H. Hoehn, Paper presented at 187th National Meeting American Chemical Society, St. Louis, MO, April 1984.
93. J. Cadotte U.S. Patent 4,277,344 (1981).
94. M. Kurihara, U.S. Patent 4,366,062 (1982).
95. M. Kurihara, T. Nakagawa, H. Takeuchi, and T. Tonamura, *Desalination*, **46**, 101 (1983).
96. H. Yasuda, "Composite Reverse Osmosis Membranes Prepared by Plasma Polymerization", in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
97. R. Schlögl, *Stofftransport durch Membranen*, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1964.
98. F. Donnan, *Z. Elektrochem.*, **17**, 572 (1911).
99. F. Donnan, *Z. Phys. Chem.*, **A162**, 346 (1932).
100. O. Bonner, *J. Phys. Chem.*, 58, 318 (1954).
101. O. Bonner, *J. Phys. Chem.*, **59**, 719 (1955).
102. O. Bonner and L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **61**, 326 (1957).
103. J. Salmon and D. Hale, *Ion Exchange: A Laboratory Manual*, Academic, New York, 1959.
104. *Dowex Ion Exchange*, The Dow Chemical Co., Midland, MI, 1959.

105. *Duolite Ion Exchange Manual*, Chemical Process Co., Redwood City, CA, 1960.
106. D. Reichenberg and W. Wall, *J. Chem. Soc.*, 3364 (1956).
107. G. Manecke, *Z. Elektrochem.*, **57**, 189 (1953).
108. G. Manecke, *Z. Elektrochem.*, **58**, 363 (1954).
109. G. Manecke, *Z. Elektrochem.*, **58**, 369 (1954).
110. G. Manecke, *Z. Elektrochem.*, **67**, 613 (1955).
111. M. Ezrin and H. Cassidy, *Ann. N. Y. Acad. Soc.*, **57**, 79 (1953).
112. M. Ezrin, H. Cassidy, and I. Updegraff, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1610 (1953).
113. M. Ezrin and H. Cassidy, *J. Polym. Sci.*, 78, 2525 (1956).
114. L. Luttinger and H. Cassidy, *J. Polym. Sci.*, **20**, 417 (1956).
115. R. Lundberg and H. Makowski, "A Comparison of Sulfonate and Carboxylate Ionomers", in *Ions in Polymers*, A. Eisenberg, Ed., (ACS Symposium Ser. No. 187), American Chemical Society, Washington, D.C., 1980.
116. H. Makowski and R. Lundberg, "Plasticization of Metal Sulfonate-Containing EDPM with Stearic Acid Derivatives", in *Ions in Polymers*, A. Eisenberg Ed., (ACS Symposium Sec. No. 187), American Chemical Society, Washington, D.C., 1980.
117. A. Eisenberg and H. Yeager, Eds., *Perfluorinated Ionomer Membranes*, ACS Symposium No. 180, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982.
118. *Chemical Week*, 35 (November 17, 1982).
119. C. Martin, T. Rhoades, and J. Ferguson, *Anal. Chem.*, **54**, 1639 (1982).
120. Surlyn Ionomers, E.I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE.
121. I. Salyer et al., U.S. Patent 3,799,356 (1974).
122. H. Yasuda and A. Schindler, "Reverse Osmosis Properties of Ionic and Nonionic Polymer Membranes", in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
123. D. Dieterich, W. Keberle, and H. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 40 (1970).
124. X. Marze, J. Quentin, and M. Ruad, *Ann. Mines*, 1 (May 1976).
125. ICI Americas Inc., Wilmington, DE.
126. A. LaConti, "Advances in Development of Sulfonated PPO and PPO Membrane Systems for Some Unique Reverse Osmosis Applications", *Ind. Eng. Chem.*, **44**, (1952).
127. C. Giori and V. Adamaites, *Polym. Prepr.*, **15(1)**, 626 (1974).
128. G. Smets, J. Roovers, and W. Humbeek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5** (1961).
129. G. Mino, S. Kaizerman, and E. Rasmussen, *J. Polym. Sci.*, **38**, 393 (1959).
130. A. Myers et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 159 (1960).
131. N. Geacintov, personal communication.
132. W. Baldwin, D. Holcomb, and J. Johnson, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 833 (1965).
133. W. Chen, R. Mesrobian, D. Ballantine, D. Metz, and A. Glines, *J. Polym. Sci.*, **23**, 903 (1957).
134. R. Kesting and V. Stannett, *Makromol. Chem.*, **65**, 247 (1963).
135. V. Stannett, personal communication.
136. R. Kesting, J. Newman, and K. Jackson, *Proc. Sixth Int. Symp. Fresh Water from the Sea*, **3**, 213 (1978).
137. H. Gregor, H. Jacobson, R. Shair, and D. Wetstone, *J. Phys. Chem.*, **6**, 141 (1957).
138. L. Kavanau, *Water and Solute Water Interactions*, Holden-Day, San Francisco, 1964.
139. F. Franks (Ed.), *Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents*, American Elsevier, New York, 1967.
140. H. Frank and W. Wen, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957).
141. G. Nemethy and H. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **63**, 3382 (1964).
142. F. Franks and D. Ives, *Quart. Rev.*, **20**, 1 (1966).
143. H. Frank and M. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
144. O. Samoilov, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 141 (1957).

145. O. Samoilov, "Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions", Trans. by D. Ives, Publication Consultants Bureau, New York 1965.
146. A. Vincent, M. Barsh, and R. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2363 (1965).
147. G. Miller, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 418 (1964).
148. F. Franks and D. Ives, *J. Chem. Soc.*, 741 (1960).
149. W. Gerrard and E. Macklen, *Chem. Rev.*, **59**, 1105 (1959).
150. H. Schwann, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **125**(2), 344 (1965).
151. H. Berendsen and C. Migchelsen, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **25**(2), 365 (1965).
152. G. Ling, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **25**(2), 401 (1965).
153. J. A. Barrie, in *Diffusion in Polymers*, J. Crank and G. Park, Eds., Chap. 8, Academic, New York, 1968.
154. R. Kesting U.S. Patent 4,220,477 (1980).
155. R. Kesting, U.S. Patent 4,280,970 (1981).
156. J. Wellons, J. Williams, and V. Stannett, *J. Polym. Sci.*, **A1**(5), 1341 (1967).
157. R. Petersen and L. Rozelle, *Ultrathin Membranes for Blood Oxygenators*, Report PBI-324 to NHLI (January 1974).
158. J. Caldwell and W. Jackson, Jr., U.S. Patent 3,514,422 (1970).
159. B. Breslau, A. Testa, B. Milnes, and G. Medjanis, "Advances in Hollow Fiber Ultrafiltration Technology", in *Ultrafiltration Membranes and Applications*, A. Cooper, Ed., Plenum, New York, 1980.

ГЛАВА **5**

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Раствор полимера представляет собой однородиую (обычно на молекуляриом уровие) дисперсию макромолекул в растворяющей системе, содержащей один или несколько компоиентов, сила взаимодействия которых с полимером значительно выше, чем сила конкурирующего взаимодействия полимерных молекул друг с другом. В терминологии Дулитла [1] это выражается через взаимодействия полимер — растворитель (П—Р) н полимер — полимер (П—П); если П—Р>П—П, то П+ +Р→П—Р (раствор).

Получение полимерных растворов является одним из наиболее широко используемых и универсальных способов превращения гранулированных или порошкообразиых синтетических полимеров в окончательную мембраиную форму в виде плоской пленки или волокна.

Макромолекулы можно представить как трехмерные структуры с неравномерно распределенными облаками или пятнами электронов. Поскольку электронная плотность в различных точках различна, очевидно существование постояиных диполей или даже ионов. Следует отметить, что эта коицепция в значительиой степеин аналогичиа теории кислот и оснований Льюиса с той разницей, что в данном случае полярность завнсит не только от наличия электронных пар. Молекулы растворителя

или ионы способны снизить до минимума разбаланс электронной плотности на комплементарных группах полимера. На молекулярном уровне это достигается в результате диффузии молекул растворителя к растворяемому участку полимера. В этом случае молекулы растворителя выстраиваются так, чтобы минимизировать локальные различия электронной плотности. После того как образовалось достаточное количество связей П—Р и разрушены связи П—П, подвижность увеличивается сначала в сегментах цепи в аморфных областях, а затем постепенно по всей цепи. Диффузия полимерных цепей и молекул растворителя приводит в конечном счете к образованию однородного раствора. Важно понимать, что природа и полимера, и растворителя в растворе изменяется (П+Р≠П—Р) и что эти изменения обычно затрагивают и пространственные связи, существующие после удаления растворителя. Полимерные молекулы в растворе могут вытягиваться, скручиваться, свертываться и даже принимать участие в образовании протокристаллитов, влияя на природу и степень взаимодействий П—Р. Среди многих факторов, влияющих на растворимость полимера и взаимодействия П—Р, можно выделить такие как гибкость цепей, молекулярная масса, кристалличность, ковалентные или ионные сшивающие (поперечные) связи и взаимодействия между полярными группами. Эти факторы влияют на доступность участков или групп полимера для молекул или ионов растворителя.

Описать растворение на макроскопическом уровне достаточно трудно. На первом этапе молекулы растворителя проникают в полимер и образуют разбухший слой геля [2], в котором можно выделить до четырех подслоев:

1) гидродинамический жидкий слой, окружающий каждое твердое тело, помещенное в жидкость;

2) слой геля, содержащий разбухший полимер в высокоэластическом состоянии;

3) твердый набухший слой, в котором полимер находится в стеклообразном состоянии;

4) твердый ненабухший слой, в котором трещины и пустоты полимера заполнены молекулами растворителя.

Толщина такого слоя геля возрастает с ростом температуры и молекулярной массы полимера и уменьшается с увеличением скорости перемешивания. Состояние полимера также сильно влияет на характер растворения. Если аморфный полимер растворяется при температуре выше температуры плавления $T_{пл}$, т. е. выше температуры существования высокоэластического состояния, то поверхностный слой содержит только гидродинамический жидкий слой, а растворение представляет собой смешивание двух жидкостей. Если полимер находится в высокоэластическом состоянии, то будут присутствовать первые два подслоя, причем слой геля будет толще, поскольку молекулы растворителя могут проникать в матрицу быстрее, чем макромолекулы полимера «распутываются» и покидают слой геля. Если полимер находится в стеклообразном состоянии, которое является наиболее распространенным, то имеются все четыре подслоя. На практике полимер растворяется быстрее, если в состав слоя геля не входят участки полимера, которые не имеют контакта с растворителем. Для того чтобы избежать образования медленно растворяющихся комков, необходимо вначале добавлять растворитель к полимеру небольшими порциями и полученную массу энергично перемешивать. Это позволяет отдельным частицам полимера оставаться в стеклообразном состоянии без образования липких частиц геля при постепенном поглощении растворителя.

Иногда, особенно при низких температурах, полное растворение происходит без образования слоя геля. Этим можно объяснить растворимость триацетата целлюлозы в ацетоне при 190 K, тогда как при комнатной температуре он в ацетоне не растворяется [3]. К такому же эффекту может привести и растрескивание полимерной матрицы, при котором отделяются небольшие блоки полимера, которые быстро покидают поверхность. Такое явление объясняют существованием запасенной энергии, замороженной в промежутках между сегментами, которые застывают в движении при $T_{ст}$, и сосредоточенной вдоль больших трещин и пустот.

Большинство полимерных растворов, предназначенных для отливки мембран (за исключением растворов, используемых для получения ультратонких пленок), сгущается. Объемная доля полимера φ в растворе при комнатной температуре <0,5 и обычно составляет 0,3—0,4 в растворах для сухого прядения плотных полых волокон, где требуется высокая вязкость (≈10^5 мПа·с), ≈0,2 — в растворах для мокрого формования плоских мембран (≈10^4 с мПа·с) и ≈0,1 — в растворах для сухого формования плоских мембран (≈10^3 мПа·с). Если φ>0,5 или если полимер полукристаллический и не имеет сильных полярных взаимодействий с растворителем, то для растворения требуется нагревание. Именно это и происходит, например, при прядении полых волокон и экструзии плотных пленок из геля или расплава. Для получения концентрированных полимерных растворов в ряде случаев используют несколько растворителей. Кроме растворителей многокомпонентные растворяющие системы могут содержать другие компоненты — вещества, вызывающие набухание, нерастворители, а также пластификаторы и смачивающие агенты, обладающие определенным сродством к полимеру и обеспечивающие спектр взаимодействий полимер — растворитель (рис. 5.1). На одном конце спектра находятся растворители (дисперсионные агенты), которые могут взаимодействовать с макромолекулами, влияя на степень агрегации и структуру отдельных макромолекул в растворе, на противоположном конце — нерастворители, совмещающиеся в большей или меньшей степени и с полимерными

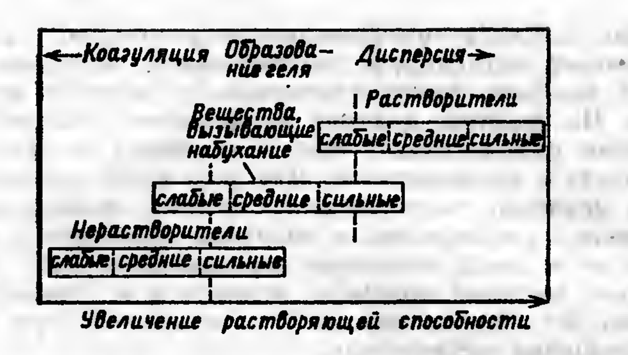


Рис. 5.1. Спектр взаимодействий полимер — растворитель

молекулами, и с самим растворителем. Чем более сильный нерастворитель, тем меньше его потребуется для того, чтобы вызвать осаждение полимеров из раствора. И, наоборот, чем более сильный растворитель, тем больше потребуется нерастворителя, чтобы вызвать фазовое разделение. В середине спектра находятся агенты, вызывающие набухание (слабые осадители, гелеобразователи). Плотные пленки поглощают их, увеличивая свой объем; пленки, однако, не растворяются в вызывающих набухание агентах. В многокомпонентном растворе, используемом для отливки мембран, вызывающие набухание агенты и нерастворители могут выступать в качестве потенциальных порообразователей. Их присутствие в полимерном растворе при потере относительно более летучего истинного растворителя вызывает более или менее постепенное разделение раствора на две диспергированные жидкие фазы, которые в дальнейшем становятся связанными благодаря переходу золя в гель. Спектр взаимодействий полимер — растворитель необходимо рассматривать в динамическом и качественном смысле, а не в статическом и количественном. Состояние любого вещества в таком спектре будет зависеть не только от природы полимера, но также и от температуры, его собственной концентрации, природы и концентрации других веществ, присутствующих в растворе. Вещества, которые при низких концентрациях действуют как сорастворители, могут иногда при высоких концентрациях действовать как нерастворители. Примерами являются вода и низшие спирты в растворах не полностью ацилированных эфиров целлюлозы. В таких случаях гидроксилсодержащие соединения могут растворять свободные гидроксильные группы эфира целлюлозы. Несмотря на образование водородной связи в случае эфиров целлюлозы, добавление воды или спирта только уменьшает растворяющую способность системы растворителей, разбавляя их.

5.1. ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ

Приведенные ниже примеры служат иллюстрацией растворения специфических групп, которое сопровождает образование растворов определенных полимеров. Так, ацетат целлюлозы (АЦ) содержит как ацетильные CH_3CO-, так и гидроксильные OH-группы, представляющие собой диполи:

$$CH_3-\overset{\overset{O^{\delta-}}{\|}}{\underset{\delta+}{C}}-;\quad {}^{\delta+}H-O_{\delta-}-$$

АЦ растворим в водных растворах некоторых солей гофмейстерского ряда, таких как перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$, благодаря наличию следующих ион-дипольных взаимодействий [4]:

$$CH_3-\overset{\overset{\delta-}{O}\cdots Mg^{+2}_{aq}}{\underset{\delta+}{\overset{\|}{C}}}-OCA \qquad H-\overset{\overset{Mg^{+2}_{aq}}{\vdots}}{\underset{\delta-}{O}}-CA$$

Катион Mg_{aq}^{+2}, который имеет небольшие размеры, из-за высокой плотности заряда остается достаточно электронодефицитным (электрофильным), чтобы стремиться ассоциировать с обогащенными электронами (нуклеофильными) атомами кислорода и в ацетильных, и в гидроксильных группах. Доказательство этого, полученное с помощью спектрофотометра, можно видеть на рис. 5.2. Зоны поглощения групп OH и CO сдвигаются в красную область спектра, что указывает на ослабление связи из-за конкуренции между электрофильными катионами магния и электроположительными углеродными и водородными атомами ацетильных и гидроксильных групп за электроны в двух диполях. Определенную роль играет и противоион ClO_4^-, который благодаря своему большому размеру и симметричной форме характеризуется низкой и равномерной плотностью заряда и обеспечивает более ровное и рассеянное распределение электронов по сравнению с диполями ацетильных и гидроксильных групп и не склонен образовывать комплексы с ионом Mg_{aq}^{+2}. Если вместо $Mg(ClO_4)_2$ используют $MgCl_2$, то обычно образуются комплексные ионы типа $MgCl_{aq}^{+}$, электрофильный характер которых по отношению к Mg_{aq}^{2+} ослаблен. Кестингом [4] было показано, что значение водного перхлората магния в отливочном растворе, обнаруженного [5] при получении асимметричных мембран, заключается в выполнении им функции агента, вызывающего набухание. Наличие комплексов гидратированных ионов магния с АЦ приводит к включению большего количества воды в слой геля, чем в случае их отсутствия. Хлорид цинка (традиционный агент, вызывающий набу-

Таблица 5.1. Ион-полимерные взаимодействия [4]

Тип полимера	Нуклеофильная группа	Модельное соединение	Комплексы на основе ион-дипольных взаимодействий	Изменения спектра соединения в растворителе, насыщенном $Mg(ClO_4)_2$
Ацетат целлюлозы	—OH, —OCOCH₃	CH_3OH, CH_3COOCH_3	CH_3—O…M⁺ (—H), H HC=O…M⁺ (—OC_2H_5)	Красный сдвиг+расширение полосы OH-связей; красный сдвиг полосы CO-связей от 585 до 592 мкм
Целлюлоза	—OH	CH_3OH	CH_3—O…M⁺ (—H)	Красный сдвиг+расширение полосы OH-связей
Крахмал	—OH	CH_3OH	CH_3—O…M⁺ (—H)	Красный сдвиг+расширение полосы OH-связей
Полиакрилонитрил	—C≡N	CH_3CN	CH_3—C⁻N…M⁺	Изменение в относительном поглощении обеих частей первоначального C≡N вытянутого дублета
Полипептиды	—CO—NH—	HCO—N$(CH_3)_2$	O…M⁺ (=) H → C—N$(CH_3)_2$	Видоизменение первого CH-обертона

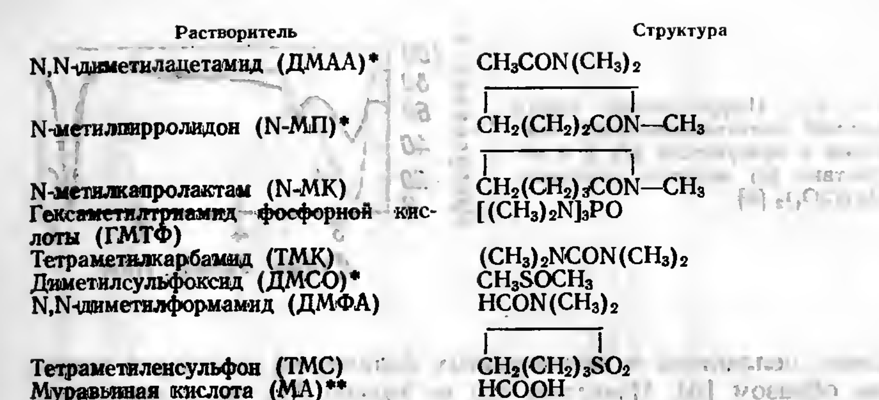
Рис. 5.2. Инфракрасный спектр плотной ацетатцеллюлозной мембраны в присутствии (*1*) и в отсутствие (*2*) водного комплекса $Mg(ClO_4)_2$ [4]

хание целлюлозы и целлюлозных полимеров) действует таким же образом [6]. Известно, что не только АЦ, но и некоторые другие полярные полимеры растворимы в водных растворах неорганических солей, способных образовывать комплексы с функциональными группами полимера (табл. 5.1). Хотя эти соли не нашли широкого применения в растворах АЦ в качестве порообразователей, где их заменили органические агенты, вызывающие набухание, такие как формамид [7], или нерастворители, такие как спирты [8], при сухом и мокром формовании с инверсией фаз, соответственно, их используют в случае растворов трудно растворимых ароматических полиамидов (типа примененных авторами работы [9]). В случае полностью ароматических полиамидов и родственных им полимеров требуется использование не только сильных полярных растворителей, но также неорганических солей, таких как LiCl [10]. Полагают, что в этом случае ион Li^+ образует комплекс с группой CONH

δ^- O…Li^+
‖
—C—N
δ^+ H

что приводит к разрыву внутримолекулярных водородных связей, образующихся обычно между этими группами, принадлежащими соседним цепям. Количество лиотропной соли, необходимое для получения оптимального свободного объема в мембране в целом для протекания требуемых межцепных перемещений внутри барьерного слоя АЦ и ароматических полиамидных мембран, должно быть установлено эмпирически, так как соотношение 1 : 1 между комплексами неорганических катионов и полярных групп полимера отображает только значения потенциального максимума растворимости полимера, но не прямую связь с теми параметрами, при которых создаются оптимальные условия для изготовления мембран.

Ниже приведены основные растворители для полиамидов и родственных полимеров [10]:



Растворитель	Структура
N,N-диметилацетамид (ДМАА)*	$CH_3CON(CH_3)_2$
N-метилпирролидон (N-МП)*	$CH_2(CH_2)_2CON—CH_3$ (цикл)
N-метилкапролактам (N-МК)	$CH_2(CH_2)_3CON—CH_3$ (цикл)
Гексаметилтриамид фосфорной кислоты (ГМТФ)	$[(CH_3)_2N]_3PO$
Тетраметилкарбамид (ТМК)	$(CH_3)_2NCON(CH_3)_2$
Диметилсульфоксид (ДМСО)*	CH_3SOCH_3
N,N-диметилформамид (ДМФА)	$HCON(CH_3)_2$
Тетраметиленсульфон (ТМС)	$CH_2(CH_2)_3SO_2$ (цикл)
Муравьиная кислота (МА)**	$HCOOH$

* Наиболее часто используется при получении мембран с поверхностным барьерным слоем.

** Применение ограничено алифатическими полиамидами.

Повышенная в результате иои-дипольных взаимодействий растворимость АЦ и ароматических полиамидов имеет отиошение, конечио, и к растворимости АЦ в смеси метиленхлорид — метанол (3:1), описаиной Клементом [11]. Он постулировал взаимодействие между карбоиилом ацетатной группы как основанием Льюиса, и метиленовой группой метиленхлорида — как кислотой Льюиса:

$$\overset{\delta+}{-C}=\overset{\delta-}{O}\cdots H_2\overset{\delta+}{C}\begin{matrix}\nearrow \overset{\delta-}{Cl} \\ \searrow \overset{\delta-}{Cl}\end{matrix}$$

и образование водородных связей между метанолом и свободной гидроксильной группой АЦ:

$$\begin{matrix} & \overset{\delta+}{H} & \cdots & \overset{\delta-}{O} - CH_3 \\ & | & & | \\ АЦ - & \underset{\delta-}{O} & \cdots & \underset{\delta+}{H} \end{matrix}$$

Хотя теория растворимости неполярных полимеров, таких как полиолефины, обычно излагается в феноменологических терминах, она также может быть рассмотрена в терминах взаимодействий П—Р. Поскольку в таких случаях взанмодействия П—Р предположительио менее интенсивны и специфичны, для получения раствора требуется подвод тепла.

5.2. РАСТВОРЯЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Имеется несколько критериев силы взаимодействий П—Р в растворах макромолекул: вязкость и мутность растворов, совместимость с нерастворителями (разбавителями), различные когезионные параметры и льюисовские кислотно-основные характеристики полимеров и растворителей. Последние два в

перспективе также позволяют предсказывать свойства раствора полимеров в растворителях на основании свойств компоиентов, известиых *a priori*. Ниже мы рассмотрим каждый критерий с полиым пониманием того, что ни один из них ни отдельно, ни в комбииации друг с другом, не будет достаточным для того, чтобы адекватно количественно определять поведение полимерных растворов в каждой ситуации.

Вязкость раствора увеличивается с увеличением молекулярной массы M полимера, так как по мере увеличения M возрастает длина цепи, а с ней и гидродинамический объем, который занимают скрученные макромолекулы, и, следовательно, сопротивление их растворов сдвигу и течению. Макромолекулы в растворе могут принимать форму стержней, сфер или спиралей, причем вероятность существования последних преобладает для полимеров с высокой M. Для даииой длины цепи компактность спирали и, следовательно, ее размеры и вязкость могут измеияться в зависимости от силы конкурирующих взаимодействий П—П и П—Р. Поэтому вязкостные свойства полимерных растворов можно использовать для того, чтобы сделать вывод о растворяющей способности и даже иногда о роли других компонеитов растворяющей системы. Необходимо, однако, различать поведение полимерных спиралей в разбавленных и концентрированных растворах.

Наиболее широко используемым критерием вязкости разбавленного раствора полимера является его характеристическая вязкость $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim(\eta_{уд}/c).$$

$\eta_{уд}$ определяется как $(t-t_0)/t_0$, где t и t_0 — время вытекания через капилляр раствора и растворителя [12]. Так как всегда имеется конкуренция между взаимодействиями П—Р и П—П, то в хорошем растворителе, где П—Р$\gg$П—П, взаимодействия П—П будут минимальны. Другими словами, полимерная цепь будет стремиться избегать любого внутримолекулярного контакта и поэтому будет стремиться вытянуться в максимальио возможной степени. Из этого следует, что если значение $[\eta]$ для растворителя А больше, чем для растворителя В, то А — более сильный растворитель, чем В. Еслн к раствору полимера в растворителе добавить третий компоиент и при этом $[\eta]$ увеличивается, то третий компонент действует как сорастворитель, а растворяющая система является более сильным растворителем, чем чистый растворитель. И, наборот, если $[\eta]$ уменьшается при добавлении третьего компоиента к бинарному раствору, то третий компоиент действует как иерастворитель, а растворяющая система представляет собой более слабый растворитель, чем чистый растворитель. Кроме того, $[\eta]$ может вначале увеличиваться, а затем с возрастанием концентрации третьего компоиента уменьшается, что

означает, что этот компонент действует вначале как сорастворитель, а затем как нерастворитель.

Характеристическая вязкость, очевидно, зависит от протяженности индивидуальных полимерных цепей. Она связана со средневязкостной молекулярной массой $\bar{M}_v$ уравнением Марка — Хаувинка [13]:

$$[\eta]=KM_v^{\alpha}.$$

Значение α зависит от силы взаимодействий П—Р, изменяясь от 0,5 в плохих (θ) растворителях, через 0,65 в средних растворителях, до $\approx$0,8 — в хороших. Значения $\bar{M}_v$ близки к среднемассовой молекулярной массе $\bar{M}_w$ из-за более значительного вклада больших молекул в вязкость.

Хотя в литературе приводится много данных о связи растворяющей способности с характеристической вязкостью, такие корреляции менее очевидны, чем корреляции, основанные на данных о специфических вязкостях при более высоких концентрациях полимеров. Тогда как в разбавленных растворах вязкость возрастает с возрастанием силы взаимодействий П—Р, с увеличением концентрации полимера наступает момент, когда наблюдается обратная зависимость. Таким образом, в концентрированных растворах вязкость ниже при применении хороших растворителей, чем плохих. В упрощенном виде это объясняется более компактным скручиванием макромолекул в хороших растворителях по мере увеличения концентрации, при котором полимерные цепи будут избегать межмолекулярных контактов, поскольку П—Р$\gg$П—П. В результате размеры спиралей должны уменьшаться, по мере того как с увеличением концентрации они более тесно контактируют друг с другом. Таким образом, постепенно вклад каждой спирали в вязкость уменьшается. В плохих растворителях, где взаимодействия П—Р незначительно больше, чем П—П, межмолекулярные контакты более вероятны и увеличение размера полимерной сетки благодаря взаимопроникновению цепей приводит к увеличению вязкости.

Мутность раствора является чутким индикатором растворяющей способности. Отсутствие мутности (прозрачность) раствора обычно служит признаком того, что размер диспергированных частиц меньше, чем длина волны видимого света. Возможно, конечно, что точное соответствие показателя преломления растворителя показателю преломления диспергированных частиц будет давать такой же результат. Обычно чем меньше мутность раствора, тем более сильное взаимодействие П—Р. Мутность раствора может свидетельствовать о наличии примесей. Крупные частицы, возникающие по различным причинам, обычно всегда отфильтровываются. Размеры пор фильтра зависят от требуемого типа мембраны и определяются эмпирически. Чем меньше должны быть размеры пор, тем более решающим становится влияние мутности. Слабая мутность не влияет на структурные и функциональные характеристики микрофильтрационных и ультрафильтрационных мембран, но она может оказать разрушающее действие на мембраны для газового разделения и гиперфильтрационные. Фильтры с наибольшими размерами пор имеют обычно наибольший срок эксплуатации.

Часто мутность может быть следствием присутствия частиц растворенного вещества, которые слишком малы для отделения фильтрацией. Например, ацетат целлюлозы, полученный из смеси хлопковых очесов и целлюлозы древесной массы, может давать мутные растворы. Это объясняют присутствием полисахаридов, таких как ксиланы и маннаны, находящихся в целлюлозе, полученной из древесной массы [14]. Для гиперфильтрационных и газоразделительных мембран рекомендуется использовать ацетат целлюлозы, получаемый только из целлюлозы хлопковых очесов. Такой ацетат целлюлозы не только дает прозрачные растворы, но и образует более селективные мембраны.

Еще одной причиной мутности растворов является неполное растворение. Так, при растворении АЦ в ацетонитриле при комнатной температуре получается мутный раствор, осветляющийся при нагревании до $\approx$35 °C. Этот раствор сохраняет прозрачность при охлаждении и остается таким неограниченно долгое время. В этом случае, по-видимому, потенциально-энергетический барьер должен быть преодолен раньше, чем нитрильные группы смогут образовать дипольные комплексы с карбонильными и(или) гидроксильными группами АЦ. Возможно, пространственные затруднения сдерживают образование комплексов при более низкой температуре. Мутность раствора может увеличиваться со временем, что свидетельствует об усилении взаимодействия П—П. Это присуще главным образом растворам полярных полимеров, содержащим значительные количества нерастворителя. Такие растворы не только более мутные, но и могут образовывать гель, особенно если возможна кристаллизация. В ряде случаев хранение раствора при повышенной температуре позволяет избежать и мутности, и гелеобразования и увеличить время существования прозрачного раствора. Ниже показано, как изменяется вязкость (Па·с) раствора триацетата целлюлозы при 17 (числитель) и 30 °C (знаменатель) во времени [15]:

Начальная	72,6/23,6
Через 72 ч	577/—
Через 144 ч	880,0/25,3

Еще одной причиной мутности является присутствие нерастворимых ионных групп. Дисперсия иономеров в органических растворителях часто приводит к образованию мутных и даже зернистых суспензий, которые могут быть превращены в прозрачные растворы добавлением воды или других растворителей

с высокой диэлектрической проницаемостью (метанол, формамид).

В редких случаях, когда размеры частиц растворенного вещества однородны и лежат в той же области, что и длина волны видимого света, прозрачные растворы могут окрашиваться. Например, если образец полисульфона с высокой молекулярной массой с незначительной степенью поперечного сшивания растворить в метиленхлориде и добавить трифторэтанол, то получится прозрачный раствор светло-голубого оттенка, напоминающего ледниковый лед. Такой оттенок раствора свидетельствует о возможности формирования высококачественных непрозрачных белых, не имеющих барьерного слоя микрофильтрационных мембран. Если молекулярная масса полисульфона слишком низка, то раствор не окрашивается в голубой цвет и получаются мембраны низкого качества.

Прозрачные отливочные растворы обычно более стабильны и в течение более длительного времени, что позволяет избежать некоторых дефектов при изготовлении мембран, например прожилок и канавок, которые, образуясь около переднего края отливочного бункера, усиливаются под действием отливочного раствора, если его температура слишком близка к точке гелеобразования.

Хотя теоретически выгодно увеличивать концентрацию полимера в растворе, используемом для отлива мембранных пленок, практические соображения часто диктует выбор сравнительно более низких концентраций. Одна из причин состоит в трудности обработки высоковязких растворов, другая — в том, что большинство растворов для отливки мембран должно обладать такой растворяющей способностью, чтобы к нему могли быть добавлены порообразующие компоненты без образования осадка или геля. Для ряда растворов совместимость с нерастворителем может быть использована в качестве критерия силы растворителя. Совместимость с нерастворителем может быть определена титрованием раствора нерастворителем до тех пор, пока не возникнет несовместимость (появление мутности или осаждение). Чем больше требуется нерастворителя, тем больше растворяющая способность. Нерастворители, по-видимому, выполняют функцию разбавителя, уменьшая взаимодействия П—Р и допуская наличие взаимодействий П—П. Определение совместимости с нерастворителем (коэффициента разбавления) не сложно. Знание этой величины при изготовлении мембран позволяет прогнозировать их качество, поскольку пористость (объем пустот) и(или) толщина рабочего слоя (в тех мембранах, где есть тонкий плотный поверхностный слой) пропорциональны концентрации нерастворителя, содержащегося в фазоинверсионных отливочных растворах.

И в твердых телах, и в жидкостях между молекулами существуют мощные силы притяжения (когезионные). Гильдебрант и Скот [16] предложит метод предсказания смешиваемости жидкостей друг с другом, который основывается на параметрах, отражающих энергию когезии. Пользуясь этим методом, они предсказали растворимость неполярных аморфных полимеров, полярных полукристаллических и даже ионсодержащих. Однако когезионные параметры могут применяться не во всех случаях. Они мало применимы для полимеров с высокой полярностью и практически неприменимы для предсказания совместимости полимерных смесей.

Согласно [16], плотность энергии когезии (ПЭК) рассчитывают по формуле:

$$ПЭК = \Delta H - RT/V,$$

где ΔH — мольная теплота испарения; V — мольный объем жидкости; ПЭК обычно выражают в единицах параметра растворимости δ; $\delta = (ПЭК)^{1/2}$ $Дж^{1/2}/см^{3/2}$ [17].

Если смешивают два вещества с одинаковыми значениями δ, то энергии смешения достаточно для образования раствора. По мере того как различия в значениях δ веществ увеличиваются, все больше энергии требуется для смешивания и меньше надежда на образование раствора. При очень больших различиях в δ смешения не происходит.

Прогнозирование растворимости полимеров может быть более достоверным, если принять во внимание способность и полимера, и растворителя образовывать водородные связи. Авторы [18] предлагают использовать индекс водородной связи (ИВС), который определяется как $^1/_{10}$ сдвига частоты (в $см^{-1}$) четырехмикрометрового максимума ИК-полосы при добавлении данной жидкости в раствор дейтерированного метанола в бензоле. Зависимость δ от ИВС показывает, что существуют такие условия, при которых данный полимер не может быть растворен ни в одном растворителе.

Кроулей [19] предлагает при оценке растворимости учитывать и дипольный момент μ как меру полярности. Использование δ, ИВС и μ является основой метода стандартных испытаний растворимости резин и полимеров [20].

В [21] δ представлен как обобщенный параметр δ_T:

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2.$$

Здесь δ_d, δ_p и δ_h — частные параметры, обусловленные неполярным и полярным параметрами и параметром образования водородной связи. Значение δ_d для растворителя равно значению δ изоморфного углеводорода. Для оценки δ_p могут быть использованы диэлектрические проницаемости, дипольные моменты и показатели преломления, а затем рассчитывают параметр δ_h. Однако, поскольку удобные способы построения трехмерного графика на плоскости отсутствуют, были предприняты попытки свести три параметра к двум. Беглей и Чен соединили δ_d и δ_p, обозначая $\delta_v = (\delta_d^2 + \delta_p^2)^{1/2}$, и построили графическую зависимость δ_v от δ_h [22].

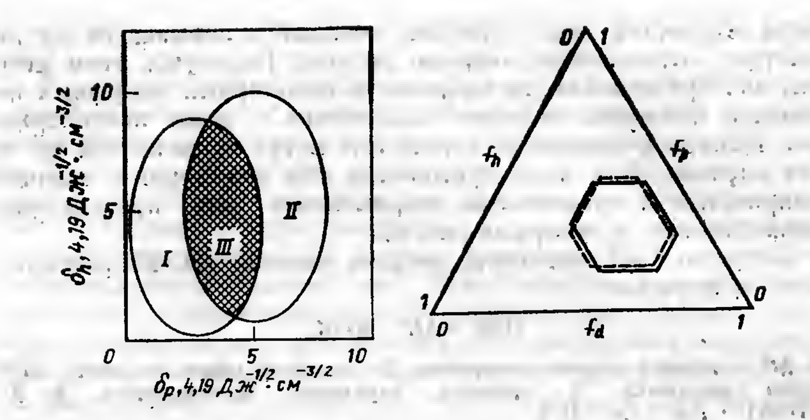


Рис. 5.3. Карты растворимости триацетата (*I*), ацетата (*II*) и смеси ацетата и триацетата целлюлозы со степенью замещения 2,75 (*III*), построенные в координатах параметров Хансена [17, 23]

Рис. 5.4. Диаграммы растворимости ацетата (сплошная линия) и триацетата (пунктир) целлюлозы, построенные в треугольных долевых когезионных параметрах растворимости [17, 24]

Хансеном было обнаружено, что во многих случаях δ_d можно пренебречь и использовать двухмерные координаты на основе δ_p и δ_h. Вероятно, полимер будет растворяться в растворителе или смеси растворителей, когда значения δ_p и δ_h находятся на диаграмме внутри ограниченной площади. Предполагается, что для смесей растворителей энергия когезии становится величиной аддитивной при использовании объемных долей f_i компонентов раствора. Таким образом, для двухкомпонентной системы

$$\delta_T = f_1 d_1 + f_2 d_2.$$

Двухмерные (δ_p от δ_h) зависимости (карты) для АЦ и ТАЦ (рис. 5.3) были построены Клейном и др. [23], которые использовали их для предсказания свойств растворов АЦ — ацетон — формамид, которые изучали в [7]. Оказалось, что для получения качественных мембран с поверхностным барьерным слоем для гиперфильтрационного обессоливания состав раствора должен быть близок к границе растворимости, обращенной в сторону нерастворяющей гелеобразующей среды; потеря быстро испаряющегося компонента должна перемещать состав раствора за огибающую растворимости; содержание твердого вещества на границе должно быть высоким, чтобы увеличить скорость перехода из золя в гель; все компоненты раствора должны смешиваться с гелеобразующей средой. Клейн и др. сделали, однако, вывод, что с помощью карт растворимости по существу невозможно сформулировать требования к растворам для формования асимметричных мембран, поскольку другие факторы, такие как, например, кинетика обмена компонентов раствора на нерастворитель гелеобразующей среды, являются решающими в определении толщины и структуры барьерного слоя этих мембран.

Треугольные диаграммы долевых когезионных параметров растворимости Хашимото [24] для АЦ и ТАЦ являются примерами двухмерных карт трех параметров (рис. 5.4). Долевые параметры определяются как

$$f_d = \delta_d/(\delta_d + \delta_p + \delta_h); \qquad f_p = \delta_p/(\delta_d + \delta_p + \delta_h);$$
$$f_h = \delta_h/(\delta_d + \delta_p + \delta_h).$$

Эти параметры имеют то преимущество, что в пределах треугольной диаграммы точки распределяются более однородно, но теоретическое обоснование параметров Хансена явно недостаточно. Кроме того, следует заметить, что линии, огибающие области растворимости АЦ и ТАЦ, почти перекрываются, что свидетельствует о близких значениях их растворимости, чего не существует в действительности. Поэтому на практике большее значение для АЦ и ТАЦ получили карты двух параметров. Поскольку в некоторых исследованиях параметров растворимости использовали концентрированные растворы, Хоерншемейер [35] построил зависимость параметра Гильдебранта от δ_h и получил схему (рис. 5.5), использованную им для определения влияния типа растворителя на вязкость концентрированных (175 г/л) растворов АЦ. Он обнаружил, что и для чистого растворителя, и для смесей растворителей специфическая вязкость часто достигает минимального значения при составах, для которых точка, соответствующая значению параметра растворимости, оказывалась вблизи центра области растворимости полимера. В такой карте точка, соответствующая формамиду, лежала внутри линии, огибающей область растворимости АЦ, что соответствовало действительности, тогда как, согласно некоторым другим картам, приходилось ошибочно исключать его и некоторые вещества из числа растворителей АЦ. Истина же заключается в том, что понятие «растворимость» в некоторой степени субъективно, поскольку такие факторы, как

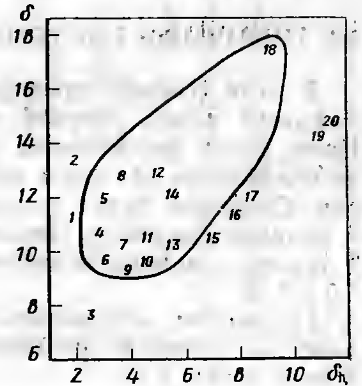


Рис. 5.5. Диаграмма растворимости ацетата целлюлозы [35]:

1 — нитроэтан; *2* — пропиленкарбонат; *3* — диэтиловый эфир; *4* — пиридин; *5* — ацетонитрил; *6* — ацетон; *7* — диоксан; *8* — γ-бутиролактон; *9* — тетрагидрофуран; *10* — метилакрилат; *11* — морфолин; *12* — диметилсульфоксид; *13* — диацетоновый спирт; *14* — диметилформамид; *15* — пентанол-1; *16* — бутанол-1; *17* — пропанол-1; *18* — формамид; *19* — метанол; *20* — пропиленгликоль

концентрация, скорость перемешивания, время и температура растворения, а также результаты построения графиков различных когезионных параметров могут иногда приводить к противоречивым выводам.

Представление о неравномериой электрониой поверхности, изложенное в начале этой главы, описывается взаимодействиями П—Р через взаимодействия между электронодефицитными и богатымн электронами группами в молекулах полимеров и растворителей. Это представление тесно связано с трактовкой Фаука [25] взаимодействий П—П и П—Р, сделанной им иа примере основаиия Льюиса, в котором кислоту рассматривают как акцептор, а основание — как донор электронных пар. Наиболее сильио фторированные и хлорированные молекулы являются кислыми из-за тенденции атомов галогена притягивать электроны, переводя атомы углерода, к которым они присоединены, в электронодефицитное состояние. По тем же причинам спиртовые, карбонильные, фенольиые и нитрогруппы являются кислыми, как и электрофильные атомы углерода карбоиильных групп в кетонах, эфирах и карбонатах и атомы углерода в нитрильных группах. Типичными носителями основных свойств являются атомы кислорода карбонильных групп, эфиров и спиртов, атомы азота в аминах, амидах и нитрилах, двухвалентные атомы серы и π-электроны. Полимеры, содержащие галоген или нитрогруппы, например поливинилхлорид или нитрат целлюлозы, — кислые. Полиэфиры, полиамины, поливинилпироллидон и полимеры с ароматическими или олефиновыми группами являются главным образом оснóвными. Имеются также полимеры, которые могут рассматриваться как амфотерные, — поливиниловый спирт, полиамиды, полиакриловая кислота и полиакрилонитрил. Влияние кислотно-основных взаимодействий между полимером и растворителем или двумя полимерами в смеси на растворяющую способность можно оценить по степеии ИК-спектрального сдвига [25] — методом, аналогичным первоначальио используемому Гордайем и Стенфордом для определения ИВС.

5.3. ТИПИЧНЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

В этом разделе предпринимается попытка преодолеть расхождеиие между теорией и практикой полимерных растворов. Ниже будут рассмотрены некоторые используемые иа практике отливочные растворы важных мембранообразующих полимеров. Отдельно будут рассмотрены гомополимеры, сополимеры и полимерные смеси. Числа в круглых скобках, встречающиеся в тексте, — номера отливочных растворов в табл. 5.2, 5.4, 5.6, 5.9 и 5.10.

Целлюлоза несомненно является полимером, нашедшим иаиболее широкое применение, так же как и мембраны на ее осиове (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Отливочные растворы гомополимеров на основе целлюлозы

№ раствора	Полимер	Растворитель	Порообразователь	Процесс производства мембраны	Относительный объем пустот мембраны	Библиографический источник
1	Целлюлоза	Купроксам (cuoxam)	Глицерин	Мокрый	Плотная	[26]
2	НЦ	Ацетон	Бутанол-1, изобутанол	Сухой	Пористая	[27]
3	АЦ	»	$Mg(ClO_4)_2(aq)$, $ZnCl_2(aq)$	Мокрый	»	[5, 6]
4	АЦ	»	Формамид	»	»	[7]
5	ТАЦ или АЦ	Сульфолан	ПЭГ-400	Термический, мокрый	Плотная	[28]
6	ТАЦ	Ацетон+диоксан	Малеиновая кислота++метанол	Мокрый	Пористая	[29]
7	АЦ	Ацетон, диоксолан, метилформиат	Спирт	Сухой	»	[30]
8	АЦ	Метилформиат, пропиленоксид	ИБАС	Сухой	Плотная	[31]
9	АЦ	Ацетон, метанол	$CaCl_2$+циклогексанол	Мокрый	Пористая	[32]
10	ПФВ-ЭЦ*	Циклогексанон	—	»	Плотная	[33]
11	ПФВ-ЭЦ*	Метиленхлорид	Метанол	Сухой	Пористая	—

* ПФВ-ЭЦ — перфторбутират этилцеллюлозы.

Таблица 5.3. Физические свойства целлюлозных полых волокон

Тип волокна	Модификатор, вызывающий набухание	Прочность при растяжении, МПа·10^{-2}	Модуль упругости при растяжении, МПа·10^{-3}
Купрофан	—	2,10±0,07	5,41±1,30
АЦ	—	2,07±0,20	4,50±0,57
АЦ	16% Карбовакс 400	1,03	2,47
	16% Карбовакс 400	0,64	2,16
	16% Карбовакс 400	1,55	3,99
	16% ИБАС	1,85	4,3

Мембраны из чистой целлюлозы используют главным образом в почечном диализе и изготавливают либо экструзией растворов в аммиачном растворе оксида меди (cuoxam) (1), либо гидролизом мембран из АЦ или ТАЦ, полученных из растворов в органических растворителях (5, 8). Растворы целлюлозы в аммиачном растворе экструдируют в виде как полых волокон, так и плоских листов, в водные солевые или щелочные растворы, а затем в водные кислотные и глицериновые растворы. Глицерин играет роль и пластификатора, и порообразователя, предотвращает чрезмерное уплотнение и кристаллизацию во время сушки. Однако подобные целлюлозные мембраны довольно плотные, с объемом пустот в сухом состоянии ≈20%. Механические свойства целлюлозных мембран, полученных из растворов (1, 8), почти аналогичны, а в некоторых случаях и превосходят свойства мембран, полученных из раствора (5) (табл. 5.2). Это объясняют главным образом природой порообразователя. Основанием для этого утверждения служит то, что при формовании из раствора (8) с пластификатором ПЭГ 400 вместо непластифицирующего наполнителя изобутирата ацетата сахарозы (ИБАС) получаются АЦ мембраны с физическими свойствами, близкими к свойствам мембран, полученных из раствора (5).

Наполнитель, такой как ИБАС, обеспечивает потенциальную пористость, которая реализуется при выщелачивании в процессе гидролиза в метанольном растворе NaOH. Пористость этерифицированных АЦ мембран достигается также использованием глицерина при гидролизе и в постгидролизной стадии.

Производные целлюлозы, растворимые в органических растворителях, являются одним из наиболее предпочтительных классов мембранных полимеров благодаря их низкой стоимости и доступности. Нитрат целлюлозы был первым синтетическим полимером, используемым для получения мембран. Обладая кислотными свойствами, он растворяется во многих органических растворителях и используется в больших количествах для получения микрофильтрационных мембран как в чистом виде, так и в смесях с другими целлюлозными полимерами (62—64).

Судя по литературным данным [34], наиболее целесообразным растворителем при получении мембран является метилацетат, однако автор этой книги полагает, что технически чистый метилацетат полностью не приемлем [35], а свойства дорогостоящего химически чистого метилацетата очень похожи на свойства недорогого технически чистого ацетона, который приемлем и по стоимости, и по степени чистоты.

Наиболее широко используемым порообразователем является бутанол-1, преимущества которого заключаются в возможности селективного испарения воды, содержащейся в отливочном растворе, и в уменьшении количества воды, которое может конденсироваться на мембране в процессе изготовления. Присутствие воды нежелательно, так как она способствует осаждению фрагментов полимера с низкой молекулярной массой, что приводит к помутнению [36] из-за образования тонкого порошка на поверхности мембраны.

Негидролизованные ацетат- и триацетатцеллюлозные мембраны широко используются в различных процессах очистки жидкостей, протекающих под давлением, а также для электро- и плазмофореза. Чем бóльшим должен быть объем пустот в конечной мембране, тем больше должна быть концентрация порообразователя в растворе. Поэтому растворы, предназначенные для получения плотных пленок, должны содержать меньше порообразователя, чем растворы для мембран с большим объемом пустот и барьерным слоем, которые, в свою очередь, должны содержать меньше порообразователя, чем растворы для высокопористых мембран без барьерного слоя. В принципе было бы идеально использовать одну и ту же систему растворителей для производства различных мембран с малым и большим объемом пустот из АЦ, однако на практике это не всегда удается. Так, для получения плотных пленок достаточно двухкомпонентной системы полимер — растворитель без порообразователя (например, АЦ в ацетоне), для диализных мембран требуется низкая концентрация пластификаторов (5, 7, 8), для мембран с барьерным слоем (для газоразделения, ГФ, УФ) требуются умеренные концентрации веществ, вызывающих набухание, и (или) нерастворителя, используемого в качестве порообразователя (3, 4, 6, 7), для высокопористых мембран без барьерного слоя для микрофильтрации нужны высокие концентрации нерастворителей (7, 9). Растворы для получения полых волокон, используемых в диализе, которые должны иметь объем пустот и высокую прочность, должны быть высококонцентрированными. Это достигается двумя путями: использованием термогеля, полученного с помощью высококипящего растворителя (сульфолана), и нелетучего пластификатора (ПЭГ 400) (5); использованием быстро испаряющихся растворителей (пропиленоксида или метилформиата) совместно с нейтральным наполнителем (изобутиратом ацетата сахарозы) (8). Особенно высокие требования предъявляются к растворам, которые используют для фор-

мования волокон с большим объемом пустот без барьерного слоя, применяемых в плазмофорезе (7) (с метилформиатом) и (9). Сила растворителя (7) обусловливает возможность создания высоких концентраций полимера и нерастворяющего порообразователя. В (9), однако, растворяющая способность ацетона увеличивается при добавлении метанола и $CaCl_2$ для торможения гелеобразования, а циклический спирт используется в качестве нерастворяющего порообразователя. Циклические разбавители характеризуются лучшей совместимостью, чем их линейные аналоги той же молекулярной массы. Очень высокая летучесть метилформиата ($T_{кип}=30\,°C$) способствует его быстрому удалению и, следовательно, быстрому упрочнению получающегося полого волокна. Это позволяет обеспечить высокую скорость вытяжки волокна.

Получение более прочного волокна формованием из ацетоновых растворов не требует испарения растворителя, так как волокно закаливается в ванне с нерастворяющим гелеобразователем. Так, метанольную ванну используют для экстракции нелетучего циклогексанольного нерастворителя.

Получено большое число растворов эфиров целлюлозы и смешанных эфиров ацетата целлюлозы, подобных тем, которые представлены в табл. 5.2. Некоторые смешанные эфиры АЦ, имеющие более высокую степень замещения, чем исходный АЦ, лучше растворяются. Хотя в настоящее время нет доступных смешанных эфиров АЦ, можно предположить, что некоторые из них могут стать таковыми в будущем. Среди них, в частности, смешанные эфиры АЦ, имеющие группы с ненасыщенными связями, которые могут быть сшиты.

Растворимость АЦ уменьшается, по мере того как содержание ацетатных групп увеличивается от 2,5 (степень замещения в обычном ацетонорастворимом материале) до $\geqslant 2{,}75$ (степень замещения, характерная для ТАЦ). Несмотря на то что молекулы ТАЦ характеризуются более высокой гибкостью в растворе, чем АЦ, и проявляют свойства типичного статистического клубка, последний обладает большей растворимостью, чем ТАЦ. Это является, по крайней мере частично, следствием более низкой кристалличности АЦ, но может быть отнесено и за счет амфотерности АЦ, обеспечивающей его способность растворяться и в кислых, и в оснóвных растворителях, в то время как ТАЦ является главным образом оснóвным. ТАЦ растворяется в ацетоне, если его сначала охладить до 190 К, а затем нагреть. Но на практике ТАЦ никогда не отливают из ацетоновых растворов, поскольку в таких растворах слишком сильно выражены взаимодействия П — П и способность легко переходить в кристаллические гели. Для изготовления ТАЦ мембран, используемых в гиперфильтрации, вместо ацетона используют смесь ацетона с диоксаном, а также малеиновую кислоту и метанол в качестве порообразователей. Для получения смешанной мембраны АЦ — ТАЦ чаще употребляют раствор, почти идентичный этому [см. табл. 5.10, (65)].

Большое значение имеет выбор порообразователей. ТАЦ — основание и, возможно, поэтому растворяется малеиновой кислотой. Среди целлюлозных полимеров органорастворимые органические эфиры целлюлозы получили гораздо более широкое применение в ряде разделительных процессов (газоразделении, ГФ, УФ и МФ), чем неорганический эфир НЦ и эфиры целлюлозы, такие как этилцеллюлоза (ЭЦ). Причина этого может быть отчасти связана с тем, что в последних двух эфирах не наблюдается однородности замещения, что, в свою очередь, является следствием использования в их производстве гетерогенных реакций [37]. На отсутствие однородности отчетливо указывает мутность растворов, наводя на мысль, что применение этих полимеров следует ограничить получением таких мембран, где не требуется максимальный порядок на молекулярном уровне, в частности для оксигенации крови. Из различных исследованных ЭЦ и ее производных перфтобутирированная ЭЦ оказалась более проницаемой и наименее тромбогенной [33]. Раствор этого полимера в циклогексаноне (10) способен растекаться по поверхности воды, образуя тонкие плотные пленки, которые могут быть перенесены на полипропиленовую подложку с целью получения композитных мембран. Кестинг получил асимметричные мембраны сухим формованием этих полимеров с высокой молекулярной массой из растворов в смеси метиленхлорида и метанола (11). В качестве нерастворяющего порообразователя для ЭЦ и ее производных рекомендуется метанол.

Класс мембранных гомополимеров, которые соперничают с целлюлозой и ее производными по значимости и превосходят их в разнообразии, составляют полиамиды (ПА) и родственные им полимеры (табл. 5.4). Превосходный обзор этих полимеров сделан Блейсом [10].

К наиболее важным растворам алифатических полиамидов относятся растворы найлона 6,6; 6,10; 11 и 12 в 98-й муравьиной кислоте (12) и смесей найлона 6,6 и 12 в 98%-й муравьиной кислоте (12) и смесей найлона 6,6 с высокой *M* с мультиполимерными связующим найлоном (6,6; 6,10 и 6) в 90%-й муравьиной кислоте (13). Эти растворы используют для получения безбарьерных микрофильтрационных мембран, имеющих большое и все возрастающее значение. Использование безводной 98%-й муравьиной кислоты (12) позволяет хранить растворы при повышенных температурах в течение продолжительного времени без гидролитического разрушения амидных связей. Низкая вязкость этих растворов при повышенных температурах удобна для их разбавления водой, причем нерастворитель — вода — служит порообразователем. Растворы смеси найлона 6,6 и найлона мультиполимера в 90%-й муравьиной кислоте (13) не требуют дополнительного разбавления водой, но могут подвергаться гидролизу, который ограничивает время жизни раствора при

Таблица 5.4. Отливочные растворы полиамидов и родственных гомополимеров

№ раствора	Полимер	Растворитель	Порообразователь	Процесс производства мембраны	Относительный объем пустот мембраны	Библиографический источник
12	Найлон 6,6; найлон 6,10; найлон 11; найлон 12	98%-й HCOOH	Вода	Мокрый	Пористая	[38, 40]
13	Найлон 6,6	90%-й HCOOH	—	Сухой	»	[39]
14	Найлон 6	Жирный N-диоксиэтиламин	—	Термический	»	[41]
15	Найлон типа 8	Метанол	—	Сухой	Плотная	[48]
16	Полипиперазинфталамиды	HCOOH, $CHCl_3$+метанол	—	»	»	[42]
17	Полипиперазинфталамиды	HCOOH	Формамид	Мокрый	Пористая	[42]
18	Полибензамидазол	ДМАА+LiCl	—	»	»	[43]
19	Полиимид на основе 3,4-3',4'-дигексафторизопропилидентетракарбоксидиангидрида 4,4'-диаминодифенилового эфира	Метиленхлорид	—	Сухой	Плотная	[44]
20	Ароматический полиамид на основе *м*-фенилендиамина и изофталоилхлорида	ДМАА	ПВП	Мокрый (ФИВП)	Пористая	[45]

комнатной температуре до трех недель. Раствор (13) — единственный известный автору, полное испарение растворителя из которого приводит к получению достаточно пористых мембран, пригодных для микрофильтрации. Как правило, при полном испарении растворителя из двухкомпонентного раствора образуется плотная или почти плотная мембрана. Поскольку присутствие 27,5% воды в муравьиной кислоте (азеотропная смесь муравьиной кислоты и воды) до прибавления смеси найлона 6,6 с мультиполимером не оказывает заметного влияния на вязкость раствора, размер пор и окончательные эксплуатационные характеристики получающихся мембран, то вода, которая содержится в 90%-х растворах муравьиной кислоты, может рассматриваться либо как часть муравьиной кислоты, либо как сорастворитель. Вода, которую добавляют к смеси, сформированной до разбавления, играет роль нерастворяющего порообразователя. Это кажущееся противоречие можно объяснить с учетом сильных взаимодействий П — П в форме межмолекулярных и (или) внутримолекулярных водородных связей между амидными группами. Сильная склонность к образованию водородных связей, возможно, приводит к образованию протокристаллов даже в растворе. В [38, 40] этот процесс рассматривают как зародышеобразование. Структура раствора в этом случае оказывает весьма заметное влияние на размер пор мембран. Разрушение этой структуры под действием воды, добавляемой после образования раствора, изменения температуры раствора или окружающей среды, перемешивания раствора с высокой скоростью или даже фильтрации через тонкопористые мембраны приводит к образованию мембран с увеличенными размерами пор. Из найлона 6,10; 11 и 12, растворенных в 98%-й муравьиной кислоте, также могут быть получены мембраны различной пористости [40].

Примером латентного растворителя (не являющегося растворителем при комнатной температуре, но становящимся им при повышенных температурах) служит горячий жирный диэтаноламин (14), в котором растворяют найлон 6 и формируют мембраны в результате фазовой инверсии при охлаждении. Жирные диэтаноламины, возможно, действуют так же, как ПАВ, эмульгируя расплавленный полимер, что способствует его растворению.

Найлон 8 (метоксиформиат найлона 6,6) и другие спирторастворимые найлоны не способны образовывать большое число межмолекулярных водородных связей, поэтому их амидные группы достаточно доступны для сольватации и растворения в метаноле. Полное испарение таких растворов (15) приводит к получению прочных плотных мембран, которые могут быть сшиты в присутствии лимонной кислоты.

Для получения мембран интерес представляют ароматические полиамиды, полученные из ароматического и алифатического мономеров. Полипиперазинфталамиды растворимы в му-

Таблица 5.5. Отливочные растворы различных гомополимеров для изготовления мембран

№ раствора	Полимер	Растворитель	Порообразователь	Процесс производства мембраны	Относительный объем пустот мембраны	Библиографический источник
21	ПЭ	ДОФ	—	Термический	Пористая	[46]
22	ПЭ	ДОФ	SiO_2	»	»	[47]
23	ПЭ	N-диоксиэтил	—	»	»	[41]
24	ПП	То же	—	»	»	[41]
25	ПВС	Вода	ПЭГ-400	Мокрый	»	[49]
26	ПВС	ДМСО	—	»	»	[50]
27	ПАН	ДМФА	—	»	»	[51]
28	ПАН	65%-я HNO_3 (при —5 °C)	Вода	»	»	[52]
29	$ПВФ_2$	ДМФА	Глицерин	»	»	[51]
30	$ПВФ_2$	ТЭФ	»	»	»	[53]
31	ПЭС	ДМСО	Ацетат Na (NaAc), $NaNO_3$	Мокрый	Пористая	[54]
32	ПАрС, ПС	ДМФА	$ZnCl_2$, ДМСО	»	»	[55]
33	ПС с высокой *M*	Метиленхлорид	ТФЭ	Сухой	»	—
34	Полиэфир на основе ТХБФА и изофталоилхлорида	Тетрахлорэтан	—	»	Плотная	[56]
35	ПБТ	ГФИП	ПВС	Сухой (ФИВП)	Пористая	[57]
36	ПС	ДМАА	ПВП	Мокрый (ФИВП)	»	[45]
37	Полностью ароматический полиамид на основе *м*-фенилендиамина и изофталоилхлорида	»	»	То же	»	[45]
38	ПВХ	Циклогексанон	Поли (*n*-диметиламиностирол)	Сухой (ФИВП)	»	[58]
39	ПВХ	Гель	ПВМЭ	Термический (ФИВП)	»	[59]

равьиной кислоте или в смеси хлороформа с метанолом (16) и могут быть отлиты в плотные мембраны. Добавление формамида к растворам этих полимеров в муравьиной кислоте с последующим гелеобразованием в воде приводит к образованию пористых мембран с барьерным слоем (17).

Полностью ароматические полиамиды (т. е. полученные из ароматической двухосновной кислоты и ароматического диамина) часто растворяются с таким трудом, что предпочтительнее отливать их из растворов, в которых они изготавливались, вместо того, чтобы перерастворять их после осаждения, промывки и сушки. Так, для получения раствора полибензимидазола (ПБИ) требуется сильный растворитель — диметилацетамид (ДМАА) — и лиотропная соль LiCl (18). Для получения пористой мембраны с барьерным слоем из ПБИ после отливки требуется выдержка в водной гелеобразующей ванне. Введение эфирных и гексафторизопропилиденовых групп в труднорастворимые ароматические полиамиды увеличивает гибкость цепи и, следовательно, растворимость. Действие первых заключается в увеличении подвижности цепи, а последних — в уменьшении энергии когезии. Таким образом, даже полностью ароматические полиимиды могут быть модифицированы так, чтобы они могли легко растворяться даже в таких растворителях, как метиленхлорид (19).

Иногда нерастворяющим порообразователем может быть другой полимер, образующий с основным взаимопроникающую полимерную сетку (ВПС). После формования растворимый полимер выщелачивают из ВПС нерастворителем для другого полимера, что приводит к получению пористой мембраны. Такие растворы (20) после выщелачивания образуют мембраны, по структуре аналогичные гомополимерным мембранам, полученным в процессе инверсии фаз. Однако они могут рассматриваться и как мембраны на основе смеси полимеров (см. табл. 5.10). При использовании поливинилпирролидона (ПВП) в качестве вспомогательного и выщелачиваемого полимера необходимо учитывать его гигроскопичность, достаточную для поглощения атмосферной влаги в таком количестве, чтобы раствор стал несовместимым.

Кроме целлюлозы и полиамидов для получения мембран используют и другие гомополимеры (табл. 5.5). Полиолефины представляют собой настолько труднорастворимые неполярные полимеры, что получение растворов [23, 24] или даже гелей (21, 22) без дополнительного нагревания невозможно. Тонкодиспергированный диоксид кремния может быть введен в гель (22) и впоследствии удален с помощью щелочного раствора с целью получения пористой мембраны. Растворы для получения микропористых мембран с большим объемом пустот, подобные эмульсиям, могут быть получены при помощи латентных растворителей (23, 24). Поливиниловый спирт (ПВС), растворяющийся в воде, может быть использован совместно с водорастворимым

порообразователем, такие как ПЭГ, для получения пористых мембран. До выщелачивания водой ПВС должен быть сшит формальдегидом.

Иногда в качестве растворителя используют еще один раствор (26) в диметилсульфоксиде, имеющий высокую вязкость и, следовательно, более легко подвергающийся обработке, чем водные растворы. Полиакрилонитрил (ПАН) представляет собой мембранный полимер с амфотерными характеристиками, растворяющийся как в диметилформамиде (ДМФА) (27), так и в HNO_3 (28). Перед растворением в 65%-й HNO_3 ПАН должен быть охлажден до —5 °С. В процессе мокрого формования волокон ПАН с двухсторонним барьерным слоем в качестве порообразователя используют воду. Поливинилиденфторид ($ПВФ_2$) растворим в ряде растворителей, среди которых ДМФА (29) и триэтилфосфат (ТЭФ) (30) используют совместно с сильным нерастворяющим порообразователем — глицерином — при получении УФ мембран. При производстве плоских мембран ТЭФ имеет определенное преимущество, так как мембраны, сформированные из этих растворов, не морщатся по краям. Предполагается, что основной растворитель ТЭФ образует комплексы с кислым $ПВФ_2$. Эти комплексы более устойчивы к разрушению молекулами воды, поступающими из гелеобразующей ванны, и способствуют более медленному переходу золь → гель на поверхности раздела отливочный раствор — вода. Полностью кислый $ПВФ_2$ растворим в пиридине ($\delta=10{,}6$) и хорошо известен как компонент кислотно-основных полимерных смесей. Наличие фторидных групп в $ПВФ_2$ обусловливает низкое значение параметра δ. $ПВФ_2$ незначительно растворим в углеводородах, таких как гептан ($\delta=7{,}5$) и декалин ($\delta=8{,}6$), и отлично растворяется в *н*-бутилацетате ($\delta=8{,}7$). Эти факты дополнительно подчеркивают недостаточность когезионных параметров для объяснения растворимости полимеров.

В течение последних десяти лет к растворам полисульфона (ПС) (23) и его производных — полиэфирсульфона (ПЭС) (31) и полифенилсульфона (ПАрС) (32) — проявляют значительный интерес. Растворители имеют сильное сродство к полисульфонам, даже после того как растворы образуют гель. Сохранение этих растворителей в массе полимера приводит к уплотнению и уменьшению эффективной площади пор. Действительно, плотность пор полисульфоновых микрофильтрационных мембран ниже, чем у большинства других мембран. Полиэфирсульфоны растворимы в ДМСО, который совместим с такими неорганическими порообразующими солями, как $NaOCOCH_3$ и $NaNO_3$ (31). Полифенилсульфоны и полисульфоны растворимы в ДМФА (32). Из растворов полифенилсульфонов с добавлением $ZnCl_2$ (32) мокрым формованием получают УФ и МФ мембраны. Неожиданным оказалось то, что ДМСО, который не является растворителем для ПС, достаточно совместим с растворами ПС в ДМФА для того, чтобы служить эффективным нерастворяющим

порообразователем при получении мокрым формованием УФ микропористых (толщиной 0,1 мкм) мембран, которые преимущественно используют как тонкопленочные подложки для композитных мембран. Растворы ПС с высокой *M* в метиленхлориде с добавлением трифторэтанола в качестве нерастворяющего порообразователя были использованы для сухого формования оригинальных УФ и МФ мембран (33). Прозрачные растворы ПС имеют светло-голубой оттенок благодаря рассеянию света большими частицами. Трифторэтанол — единственный нерастворитель, который можно использовать в высоких концентрациях, для получения мембран с большим объемом пустот. ТЭФ и другие фторированные спирты — кислые, поэтому их совместимость с растворами ПС наводит на мысль, что ПС — основание. На самом деле ПС растворяется в более кислом гексафторизопропаноле (ГФИП). Известно, что органические жидкости, лежащие за пределами кривой растворимости, но довольно близко к границе области растворимости, вызывают образование мелких трещин и напряжений, способствующих дальнейшему растрескиванию мембраны. При использовании таких жидкостей (в частности, спиртов) в фильтрационной практике это необходимо учитывать.

Ароматические полиэфиры, являющиеся основаниями, отличаются превосходной стойкостью к неорганическим кислотам и растворителям. Они могли бы быть прекрасными мембранными полимерами, если бы не трудность их переработки. В некоторых случаях эта трудность была преодолена. Так, растворы полиэфиров тетрахлорбисфенола А и изофталоилхлорида в тетрахлорэтане были подвергнуты сухому формованию для получения плотных пленок (34). И ПЭТ, и ПБТ — основания и, следовательно, растворимы в гексафторизопропаноле (ГФИП). Растворы первого мутны, тогда как растворы второго совершенно прозрачны. Лучшая растворимость ПБТ по сравнению с растворимостью ПЭТ обусловлена присутствием бутиленовых групп, придающих цепи большую гибкость. В растворы ПБТ в ГФИП могут быть добавлены большие количества основного ПВС (35) без потери прозрачности. После отливки этих растворов и выщелачивания водой могут быть получены (с применением процесса инверсии фаз) превосходные микрофильтрационные мембраны, которые могли бы найти широкое применение в качестве подложки для композитных мембран, если бы не высокая стоимость ГФИП. Другая особенность раствора (35) заключается в том, что он может быть отлит на нетканые подложечные ПЭТ материалы (ГФИП является растворителем и для ПЭТ). Летучесть ГФИП достаточно велика ($T_{кип}=51$ °С), чтобы не успеть разрушить эти материалы. О растворах (35—39) еще пойдет речь в том разделе [67—71], где обсуждаются смешанные мембраны (они были включены в табл. 5.5, поскольку мембрана, которая остается после выщелачивания одного из полимеров, принадлежит к классу гомополимерных мембран).

Поливинилхлоридные (ПВХ) мембраны были исследованы в качестве пористых подложек для других мембран. Поразительная растворимость ПВХ в ТГФ является следствием его кислотности в сочетании с основностью ТГФ. Совместимость ПВХ с поли-*п*-диметиламиностиролом (38) и поливинилметиловым эфиром (ПВМЭ) (39) объясняется теми же причинами.

Растворимость сополимеров отличается от растворимости соответствующих гомополимеров. В случае статистических сополимеров растворимость плавно изменяется от растворимости одного гомополимера до растворимости другого, по мере того как меняются относительные доли компонентов. Растворимость статистических сополимеров часто низка в растворителях для того или другого гомополимера, но высока в смесях этих растворителей. Растворимость блок- и привитых сополимеров во многих случаях близка к растворимости смесей полимеров. Блок- и привитые сополимеры сходны со смесями гомополимеров в том, что они проявляют свойства каждого из своих компонентов, а не усредненные. Морфология блок- и привитых сополимеров гораздо более близка к морфологии двухфазных систем, чем морфология несовместимых физических смесей. Это является следствием наличия ковалентных связей между сегментами, ограничивающих степень агломерации во время разделения фаз. Небольшие размеры доменов и высокая межфазная адгезия обеспечивают высокую степень прозрачности и хорошие механические свойства, что типично для гомогенных сополимеров. Более того, круг растворителей для сополимеров шире, чем для смесей двух гомополимеров. Растворимость блок-сополимера может быть намного больше, чем растворимость гомополимеров той же молекулярной массы. Например, введение только 5% (масс.) полиэфирного блока $H(OCH_2CH_2)_nOH$ молекулярной массы 4000 в поликарбонаты на основе бисфенола А значительно увеличивает растворимость сополимера по сравнению с растворимостью гомополимера поликарбоната той же молекулярной массы [60]. Этот эффект, по-видимому, является следствием увеличения гибкости макромолекул сополимера из-за наличия гибких полиэфирных сегментов. Возрастание растворимости позволяет замедлить осаждение во время полимеризации и легко получить полимеры с очень высокой молекулярной массой, что иногда затруднительно достичь другим способом. Еще одно преимущество повышения растворимости состоит в возрастании совместимости в многокомпонентных растворах с высокой концентрацией разбавителей, необходимой при получении мембран с большим объемом пустот и (или) мембран с барьерным слоем.

Прививкой стирола к целлюлозе получают сополимер, нерастворимый в обычных растворителях [61]. Это используют для отделения привитого полимера от смеси непривитой целлюлозы и гомополимера последовательной экстракцией привитого материала растворителями для полистирола и растворителями

Таблица 5.6. Характеристики привитых сополимеров АЦ—ПС [62]

Образец	Полистирол, %	[СЗ]АЦ	$\overline{M}_v$	
			АЦ	ПС
P_3	45,0	1,84	54 000	119 000
P_4	44,1	2,25	111 000	119 000
P_5	28,0	1,84	54 000	32 000
P_6	18,2	2,25	111 000	32 000

для целлюлозы. Прививкой стирола на ацетат целлюлозы удается получить сополимер, растворимый в пиридине и диметилформамиде. Совместимость в растворах смесей гомополимеров стирола и АЦ достигается добавлением сополимеров на основе АЦ с привитым стиролом (табл. 5.6). Были получены четыре сополимера — короткие и длинные привитые цепи на коротких и длинных цепях АЦ. Все четыре сополимера и четыре соответствующих гомополимера растворимы в диметилформамиде (ДМФА). Данные о совместимости этих привитых сополимеров и двух исходных гомополимеров с тремя нерастворителями приведены в табл. 5.7. Прививка увеличивает совместимость нерастворителей с наименее растворимыми компонентами. Содержание полистирола в сополимерах оказывает очень сильное влияние на их свойства; совместимость полученных материалов с водой и метанолом более близка к совместимости полистирола, а их совместимость с толуолом намного больше, чем совместимость АЦ с толуолом.

Данные о характеристических вязкостях со- и гомополимеров в смешанных растворителях и нерастворителях использовали для изучения поведения растворов (табл. 5.8). Добавление нерастворителя для одного из компонентов приводило к свертыванию его цепей, что способствует уменьшению вязкости. Ацетонтолуольная смесь, ни один из компонентов которой не является растворителем для привитого сополимера, растворяет сополимер в широкой области составов.

Таблица 5.7. Совместимость с нерастворителем привитых сополимеров АЦ—ПС и соответствующих гомополимеров [62]

Образец	Объем нерастворителя*, мл								
	H_2O			MeOH			толуол		
	АЦ	ПС	сополимер	АЦ	ПС	сополимер	АЦ	ПС	сополимер
P_3	6,36	0,28	0,30	29,5	3,6	4,0	21	∞	500
P_4	2,85	0,28	0,30	45,1	3,6	3,6	37	∞	450
P_5	6,36	0,40	0,50	29,5	5,1	7,4	21	∞	500
P_6	2,85	0,40	0,55	45,1	5,1	7,4	37	∞	500

* Добавлен к 10 мл 1%-го раствора полимера в ДМФА до образования осадка.

Таблица 5.8. Характеристические вязкости привитых сополимеров АЦ—ПС и соответствующих гомополимеров в смесях растворителей с нерастворителями [62]

Растворитель 2	Содержание растворителя 2, %	[η] ПС	[η] АЦ	P_3 сополимера
P_3 Прив. (растворитель 1-диметилформамид)				
Толуол	0	0,36	0,96	0,76
	20	0,37	0,95	0,78
	40	0,38	0,93	0,78
	60	0,39	0,90	0,78
	80	0,39	Нерастворим	0,78
	90	0,39	»	0,52
	100	0,39	»	0,48
Вода	2	0,25	0,96	0,68
	20	Нерастворим	0,95	Нерастворим
P_4 Прив. (растворитель 1-ацетон)				
Толуол	0	»	2,80	»
	15	»	2,76	1,66
	30	»	2,44	1,53
	35	0,27	2,16	1,04
	45	0,032	Нерастворим	1,01
	60	0,37	»	Нерастворим
	100	0,39	»	»

Эффект совмещення в привитых сополимерах и смесях гомополимеров показан на рис. 5.6. Для того чтобы совместить равные части АЦ н ПС, необходимо добавнть 75% статнстнческого привитого сополимера (P_3 илн P_6) нлн значительно меньшее колнчество регулярного сополнмера.

Растворнтелн снльно влняют на структуру, свойства, скорость образования и молекулярную массу сополимеров. Если сополимер, содержащнй приблизительно равные количества высокоэластнчных н стеклообразных блоков, находнтся в растворителе с параметром растворимости, блнзким к параметру растворимости высокоэластнчного блока, то цепи последнего будут вытягиваться, в то время как стеклообразный блок будет оставаться плотно свернутым, вследствие чего сополимер будет проявлять свойства наполненного эластомера. И, наоборот, если растворитель взаимодействует более сильно со стеклообразными сегментами, то сополимер будет представлять собой стеклообразный полимер, моднфицированный эластомером.

Блок- и привитые сополнмеры, полимерные смесн и иономеры часто дают два пика на графнке, построенном в координатах растворимость или степень набухання в растворителе — параметр Гнльдебранта. Иономеры, такие как натриевая нли цинковая соль сополнмера этнлена н акриловой кислоты [63], раст-

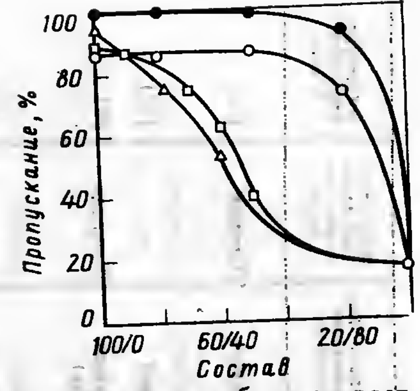


Рис. 5.6. Зависимость светопропускания от состава смеси, содержащей привитые сополимеры и смесь (50 : 50) гомополимеров АЦ н ПС [62]:

△ — привитой сополимер P_6 — гомополимерная смесь; □ — привитой сополимер P_3 — гомополимерная смесь; ○ — смесь привитых сополимеров P_3+P_6 — гомополимерная смесь; ● — привитой сополимер P_4 — гомополимерная смесь

воримы в смеси толуол — изобутанол, прнчем изобутанол растворяет акриловую кислоту, а толуол — этиленовый блок. Для растворення макрононов сульфонированных полисульфонов (58), сульфированных полифеииленоксндов (57) и триметиламмониевых солей бромуидеканоатов АЦ (ТМА АЦ 11 — Bru) со степенью замещения четвертичных аммонневых групп >0,2 (66) требуются растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, например вода, метанол, формамнд. Такие растворители создают возможности для разделения зарядов между макроионами и соединенными с ними протнвоионамн.

На растворимость слабых полиэлектролитов, таких как полнакриловая кислота (ПАК), которая может существовать в ионизированной или неионизированной форме, влияет тот факт, что макромолекулы ПАК, находящейся в ионизированной форме, стремятся быть полиостью вытяиутыми нз-за отталкнвания одноименных зарядов на соседннх сегментах цепи, а для неионизнрованной формы характерно налнчие случайных свернутых конфнгурацнй [12]. Два протнвоположно заряженных полиэлектролита могут смешиваться в одном растворителе, если к нему добавлены вода (нлн, вероятно, другне растворители с высокой диэлектрической проницаемостью) и неорганические соли. Прн этом органический растворнтель растворяет полнмер, вода способствует отделенню макроионов от противоионов, неорганическая соль служит для предотвращения гелеобразования [64] (рнс. 5.7).

Типнчные отливочные растворы сополимеров и иономеров представлены в табл. 5.9. Статнстические сополимеры этилена

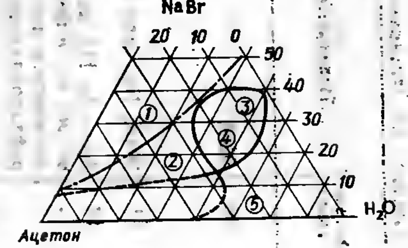


Рис. 5.7. Фазовая диаграмма состава растворителей для «нейтральной» полисоли ВБТК Cl—NaS_2 в тройной системе NaBr — ацетон — вода при 25 °C [64]:

1 — граница смешиваемости NaBr — ацетон — вода; *2* — твердый NaS_2+раствор; *3* — раствор; *4* — выпадение NaS_2 в осадок; *5* — полное экранирование

Таблица 5.9. Отливочные растворы сополимеров и иономеров

№ раствора	Полимер(ы)	Класс сополимера	Растворитель	Порообразователь	Процесс производства мембраны	Относительный объем пустот мембраны	Библиографически источник
40	ЭВА	Статистический	Метанол + H_2O Пропанол-1 + H_2O	—	Мокрый	Плотная	[65]
41	ЭАК, Na^+ или Zn^{++}	»	Толуол + изобутанол	—	Сухой	»	[63]
42	Ар — Ар ПА на основе *м*-, *о*-, *п*-фенилендиаминов и изо- и терефталоилхлоридов	»	ДМАА	H_2O, LiCl	Мокрый (гель)	Пористая	[9]
43	ПАН — МА	»	75%-я HNO_3 (—3 °С)	Вода	Мокрый	»	[65]
44	Полипиперазин — изо- и *о*-фталамиды	»	*N* — МП	LiCl	»	»	[42]
45	ПЭО-ПК	Блок-сополимер	Диоксолан	ДМСО	»	»	[66]
46	ПЭО — ПК	Блок-сополимер	Метиленхлорид	ИБС + ТФЭ или ГФИП	Сухой	Пористая	[60]
47	ПЭО — П Эф.	То же	»	—	»	Плотная	[67]
48	ПЭО — ПУ	»	ДМФА	—	»	»	[67]
49	ПДМС — ПК	»	Метиленхлорид или метиленхлорид + гексан	—	»	»	[68]
50	Найлон 6,6 — ПЭИ	Привитой	HCOOH	—	Мокрый/сухой	»	[69]
51	АЦ — ПЭИ/АЦ — ПС	»	ДМФА	—	Сухой	»	[69, 62]
52	Найлон (6,6; 6; 6,10) — ВА	Статистический	Метанол	—	»	»	[70]
53	ПА — ММА — K^+ винилоксибензолсульфонат	Статистический иономер	ДМСО, ДМФА	—	Мокрый	»	[71]
54	ПАН — КВП	То же	ДМАА	ПЭГ 400	»	»	[72]
55	ПАН — Na^+-металлилсульфонат		ДМФА	—	»	»	[71]
56	ПКВП — 1,3-бутадиен	То же	ТГФ	—	Сухой	Плотная	[73]
57	$NaSO_3$ — ПФО	Иономер	Хлороформ + этанол; нитрометан + этанол	—	»	»	[74]
58	$NaSO_3$ — ПС	»	ТГФ + формамид	—	Мокрый	Пористая	[75]
59	Нафион (экв. масса-970)	»	Этанол	—	Сухой	Плотная	[76]
60	Нафион (экв. масса = =1100 и 1200)	»	ИПС + H_2O (перегретая смесь) Этанол + H_2O (перегретая смесь)	—	»	»	[76]

н виннлацетата (ЭВА) растворимы в водных растворах низших спиртов (40) главным образом благодаря основности ВА и кислотности спиртов. Статистическне сополимеры этилена и акриловой кислоты (ЭАК) с высоким содержанием этилена растворяются в углеводородных растворителях с низким параметром растворнмостн (41). То, что толуол является отчасти основанием, возможно, способствует растворимостн в нем акрнлат-нонов, а высокая диэлектрнческая проницаемость изобутанола помогает защищать акрилат-нон от его протнвононов Na^+ и Zn^{2+}. Одинаковые летучести толуола и изобутанола способствуют тому, что нх соотношение при испаренни остается постоянным, предотвращая нежелательное разделение фаз*.

Для растворения полностью ароматнческнх полиамидов и, в частности, статистических сополимеров с минимальной степенью кристалличности (42) требуется снльный растворнтель (ДМАА) и лиотропная соль LiCl для повышения растворимости н предотвращения преждевременного гелеобразовання. Статистические сополимеры АН с небольшим колнчеством метнлакрилата (43) лучше растворяются, чем гомополнмеры; для получения отливочных растворов могут быть нспользованы растворяющие системы, аиалогнчные опнсанной выше. Их большая гибкость на молекулярном уровне позволяет получнть менее хрупкие мембраны. Хотя статнстическне сополнмеры ароматических полнамидов растворнмы намиого лучше, чем нх полиостью ароматическне аиалогн, нх переработка в мембраны с большнм объемом пустот также требует н снльного растворителя (N-МП), и лиотропной соли (44).

Блок-сополнмеры ПЭГ (>20%) и поликарбоиата на осиове бисфенола А растворнмы в диоксолане (45). Из растворов, содержащнх ДМСО в качестве порообразователя, мокрым формованнем получают аснмметричные мембраны для диализа. Блок-сополимер, содержащий 5% ПЭГ 4000, был использован для получеиия МФ мембран. Его превосходная растворнмость в метиленхлориде (по сравнению с гомополимером поликарбоиатом) является следствием повышения гибкости цепн (46). Эффективность кислого растворителя метиленхлорида и кислого порообразователя ТЭФ илн ГФИП наводит на мысль, что ПК (а также другие полиэфиры) — основание. Блок-сополимеры этого типа, полученные ступенчатой полимеризацией, представляют собой сополимеры простых и сложных эфиров (47), которые проявляют основные свойства; мембраны на их основе могут быть получены сухим формованием из раствора в кислом растворителе — метиленхлориде. Из сополимеров простых эфнров и

* В общем случае из одинаковых значений летучести чистых исходных растворителей не следует, что состав паровой фазы будет соответствовать составу жидкой фазы. В процессе отгонки нз-за неидеальности раствора, образованного растворителями, состав жидкой фазы будет изменяться, что при определенных условиях может привести к разделению фаз. — *Прим. ред.*

уретанов (48), которые проявляют амфотерные свойства, мембраны могут быть получены сухнм формованием из раствора в ДМФА.

Поликарбонатсилоксановые блок-сополимеры растворимы в метиленхлориде (49), кислом растворнтеле, который хорошо растворяет основные (ароматические и карбонильные) группы поликарбонатных блоков. Если в растворе присутствует гексан, то он предпочтительно растворяет силоксановые блокн (δ=7,5). Поэтому пленка, отлнтая нз смешанных растворителей, более эластична, чем пленка, отлитая нз метиленхлоридных растворов.

Найлон 6,6, на который привит ПЭИ, растворим в уксусной кислоте (50), что не является чем-то необычным, поскольку найлон 6,6 растворим в муравьиной кнслоте, а ПЭИ — основание. То, что ДМФА является растворнтелем для АЦ, на который прнвит ПЭИ илн ПС (51), возможно, связано с тем, что он находится в центре областн растворнмости для АЦ (см. рис. 5.5) и, следовательно, является одиим из наиболее снльных растворителей АЦ. Кроме того, ДМФА способен образовывать сильные водородные связи и нмеет полярные фрагменты, что способствует растворению привнтых цепей ПЭИ. То, что ПС является ароматическнм и поэтому электронодефицитным, объясняет его растворимость в чрезвычайио нуклеофильном ДМФА, хотя имеется довольно зиачительная разница в параметрах растворимости, составляющнх 9,5 и 12,5 соответствеино для ПС и ДМФА.

Растворимость статистического мультиполнмера найлона 6,6 и 6,10 с прнвнтым виннлацетатом (ВА) (52) объясияется структурной нерегуляриостью мультиполимера (который растворнм в метаноле) и осиовностью ПВА, которая обусловливает его растворимость в метаноле. Этот пример показывает, насколько сложиым может стать поведение даже нейтральных мембраииых полимеров после модификацин прививкой.

Большое значенне в качестве мембраниых полимеров имеют иономеры. Способ получення иономеров объединеннем заряженных или потенциально заряжеиных мономеров в статнстическне сополимеры демонстрируется на примере растворов (53—60). Для растворов (53, 56) использовали квартенизацию после полимернзацнн. Для повышения растворнмостн концентрацня иономеров в растворе должна быть небольшой; кроме того, добавляют сильный растворитель для гомополимера, который аналогичен мономеру, прнсутствующему в наибольшей концентрации. Растворнмость квартеннзнрованного статистического сополнмера вннилпириднна и бутадиена (56) припнсывается кислотиости полнмера и осиовности ТГФ. Поскольку и ПФО, и ПС являются основаниямн, оин растворимы в кислых растворнтелях, такнх как $CHCl_3$ и нитрометан. Натриевая соль сульфоинрованного производного ПФО (57) растворима в тех же растворнтелях, что и исходный полимер, если добавлен сорастворнтель с высокой диэлектрнческой проницаемостью — этанол (для

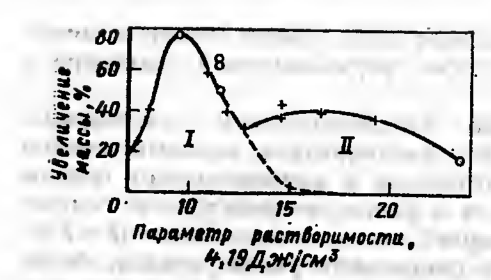


Рис. 5.8. Зависимость поглощения растворителя полимером Нафион от параметра растворимости растворители [77]

растворения натриевого иона и защиты его от сульфатного противоиона).

Анализ параметров растворимости был проведен Кинзером и др. [76]. Они использовали два нерастворителя для исходного ПС — ТГФ и формамид и оценивали параметр растворимости сульфонированного производного (58). Затем были подобраны растворы для сульфонированного ПЭС в смесях этилформиат — формамид и МЭК — формамид. Растворимость, возможно, обусловлена ионорастворяющей способностью формамида, имеющего высокую диэлектрическую проницаемость. Существует ряд других растворяющих систем для сульфонированного полисульфона, который привлекал и продолжает привлекать значительное внимание как полимер для получения ГФ мембран.

Перфторированные иономеры составляют один из наиболее важных новых классов мембранных полимеров. Полимеры этого класса в большинстве случаев перерабатываются в форме сульфонилфторидов из расплавов. Однако в ряде случаев требуется получение растворов (59, 60). Материал с эквивалентной массой 970, время жизни которого было весьма ограничено, растворялся в этаноле (59), и из этого раствора сухим формованием были получены плотные мембраны. Для получения растворов полимеров с эквивалентной массой 1100 и 1200 их необходимо растворять в автоклаве с перегретым этанолом или изопропанолом и водой (60). В случае нерастворимых мембран Нафион был использован двойной параметр растворимости (рис. 5.8).

Значение полимерных смесей для получения мембран постоянно возрастает. К сожалению, для выбора полимерных пар все еще существует ряд ограничений, хотя кислотно-основная концепция, определяющая взаимодействия между кислыми и основными полимерами, позволяет прогнозировать в дальнейшем существенное улучшение ситуации. Иногда карты параметра растворимости могут оказать некоторую помощь в выборе полимеров для составления смесей. Значения δ_d и δ_p для полистирола и полифениленоксида, которые образуют совместимую (единая T_c) смесь, лежат очень близко друг к другу. На $\Delta\delta_{кр}$ влияют различные факторы ($\Delta\delta_{кр}$ — критический максимум разницы между параметрами растворимости, которая допускает существование совместимой смеси), в частности молекулярная масса обоих полимеров (совместимость меньше при более высокой M), специфические взаимодействия между функциональными группами обоих полимеров, пространственная упорядоченность, которая влияет на вероятность специфических взаимодействий. Тогда как истинная совместимость — необходимое условие в случае газоразделительных и гиперфильтрационных мембран (наичистейшие разделения), это условие не столь важно для ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран. Возможно использование менее совместимых смесей, чем те, которые характеризуются единой T_c. На их основе получают крупнопористые мембраны для разделения крупных растворенных или суспендированных частиц. Кабассо и др. [78] доказали эффективность использования для ГФ мембран смесей АЦ и фосфорилированного ПФО, для которого характерны групповые специфические взаимодействия. Кестинг и др. [79] предложили сухие — ОО мембраны из смесей АЦ и (или) смешанных эфиров и изоиономеров АЦ, таких как триметиламмониевые соли 11-бромундеканоата АЦ и 6-капроата АЦ (66). Тот факт, что подобные смеси могут давать высокоселективные мембраны, является предположительным доказательством того, что барьерный слой в этих мембранах находится в стеклообразном состоянии (поскольку обычно полагают, что полимерные смеси не существуют в кристаллических формах).

При получении растворов полимерных смесей для изготовления мембран может иметь место ограниченная совместимость в пределах меньших, чем полная область составов. Полная несовместимость, проявляющаяся в «крупнозернистой» мутности и разделение системы на две жидкие фазы не допускается.

Растворам (61—72) было уделено значительное внимание при получении смешанных мембран двух типов: мембран, в которых оба полимера остаются в конечном продукте, и тех, в которых один полимер играет вспомогательную роль в образовании взаимопроникающей полимерной сетки и выделяется выщелачиванием перед использованием (табл. 5.10). Некоторые менее совместимые компоненты могут выполнять функцию ускорителей гелеобразования. Введение, например, мультиполимера найлона 6,6; 6,10; 6 в растворы найлона 6,6 в 90%-й муравьиной кислоте переводит раствор в гель на начальной стадии удаления растворителя. Это обусловливает получение высокопористых мембран без барьерного слоя. Полное удаление растворителя из растворов гомополимера найлона 6,6 приводит к образованию мембран с барьерным слоем и низкой пористостью. Этот особый смешанный раствор — единственный случай, известный автору, в котором растворяющая система, не содержащая нерастворяющего порообразователя, может быть полностью высушена для получения асимметричной мембраны с барьерным слоем и высокой пористостью. Полное испарение таких растворов обычно приводит к образованию плотных мембран или мембран с барьерным слоем и низкой пористостью. В этом случае межмолекулярные водородные связи способствуют образо-

Таблица 5.10. Отливочные растворы полимерных смесей

№ раствора	Полимер	Растворитель	Порообразователь	Процесс производства мембран	Относительный объем пустот мембран	Библиографический источник
61	Найлон 6,6 (с высокой *М*)+найлон 6,6; 6,10; 6 мультиполимер (с низкой *М*)	HCOOH (90%-я)	—	Сухой	Пористая	[39]
62	НЦ (ОП)+АЦ	Ацетон	Бутанол-1, ИБС	»	»	[27]
63	НЦ (ОП)+АЦ	Метилформиат	ИПС	»	»	[80]
64	НЦ (ОП)+ЦЭЦ	Ацетон	Бутанол-1, ИБС	»	»	[81]
65	АЦ+ТАЦ	Ацетон+диоксан	Малеиновая кислота+метанол	»	»	[29]
66	АЦ+ТМА соль 11-бромундеканоата	Ацетон+метанол; диоксолан+метанол	ИБС	»	»	[79]
67	ПБТ+ПВС	ГФИП	ПВС	Сухой (ФИВП)	Пористая	[57]
68	ПС+ПВП	ДМАА	ПВП	Мокрый (ФИВП)	»	[45]
69	Полностью ароматизированный ПА на основе *м*-фенилендиамина и изофталоилхлорида	ДМАА	ПВП	Мокрый (ФИВП)	Пористая	[45]
70	ПВХ+поли-(*п*-диметиламиностирол)	Циклогексанон	Поли-(*п*-диметиламиностирол)	Сухой (ФИВП)	»	[58]
71	ПВХ+ПВМЭ	Гель	ПВМЭ	Термический	Пористая (ФИВП)	[59]
72	ПММА (изотактический+синдиотактический)	ДМСО+H_2O	—	»	Пористая	[82]

ванию кристаллического геля, жесткость которого достаточна, чтобы предотвратить уменьшение пористости под действием массы самой мембраны. Ацетат целлюлозы выступает в той же роли в растворах НЦ—АЦ (62, 63). В отсутствие АЦ растворимость НЦ практически не изменяется, что приводит к протеканию инверсии и образованию геля, в результате чего сквозные отверстия более свойственны мембранам из НЦ гомополимера, чем смешанным мембранам. Изотропные микрофильтры, т. е. фильтры с небольшой гомогенностью по толщине, получаются медленным испарением относительно нелетучей ацетон-бутанольной растворяющей системы (62). Высокоанизотропные НЦ—АЦ— смешанные мембраны с барьерным слоем, в которых размер пор на стороне, обращенной к питающему потоку, больше, чем на стороне, обращенной к потоку продукта, могут быть получены из растворов в высоколетучих растворителях, таких как метилформиат (63).

Совместимость кислого НЦ с основной ЭЦ подтверждена опытным путем. Однако получение пористых мембран из этих смесей затруднительно из-за растворимости ЭЦ в спиртах, являющихся нерастворяющими порообразователями для сухого формования пористых МФ мембран. Поэтому, когда большая часть истинного растворителя для НЦ испаряется и, следовательно, НЦ образует мицеллы, а затем гель, спирты все еще удерживают ЭЦ в растворе. По мере того как спирты удаляются, они оставляют после себя тонкие пленки ЭЦ в порах мембраны, поэтому ЭЦ заменяют другим основным эфиром целлюлозы, например цианэтилцеллюлозой (ЦЭЦ), предположительно также совместимой с НЦ, но нерастворимой в спиртах (64). В этом случае мицеллы и гель образуются и в НЦ, и в ЦЭЦ, а получающаяся мембрана содержит открытые ячейки. Эфиры целлюлозы придают прочность и гибкость НЦ мембране.

Весьма интересен раствор, использованный Кениоиом для получения АЦ—ТАЦ смешанных мембран для ГФ (65). Трудность получения этих растворов и ограниченный выбор порообразователей свидетельствуют о том, что, возможно, это не истинно совместимая смесь. По-видимому, используемая в этом случае малеиновая кислота служит для растворения ТАЦ, а метанол образует водородные связи со свободными гидроксильными группами АЦ. Для изготовления мембран используют и иономерные смешанные эфиры АЦ, которые содержат триметиламмониевую соль 11-бромундеканоатных групп (66). Эфиры смешивают с АЦ для улучшения воспроизводимости результатов и уменьшения стоимости мембран. Известно, что цепи C_{10}—C_{13} обеспечивают максимальную растворимость, но неизвестно, являются ли эти смеси истинно совместимыми. Прозрачность растворов (если только добавлен сорастворитель, такой как вода или метанол, для растворения четвертичных аммониевых групп) и глянец поверхностного барьерного слоя получающихся ГФ

мембран все-такн наводят на мысль о высокой степенн совместнмости.

Растворы (67—71) используют в процессах получения мембран с ниверсней фаз. Онн существуют как смеси н в растворах, н в твердых пленках до выщелачиваиня вспомогательного полимера. Основной ПБТ растворнм в кнслом растворнтеле ГФИП, к которому добавляют основной ПВА. Однако смешанные пленкн не вполне прозрачны, что наводнт на мысль об ограниченной совместнмости. Полнсульфон (68) н полностью ароматнческий полнамид на основе *м*-феннлендиамина н изофталонлхлорида (69) растворнмы в ДМАА. В нх растворы может быть добавлен ПВП при условнн, что он безводен. Вероятно, нет оснований ожидать чего-лнбо, кроме фнзнческой совместимостн, которая требуется, в частностн, прн полученнн микропорнстых мембран. Кнслотиость ПВХ н основной характер поли-*п*-диметнламиностнрола (70) н поливинилметилового эфнра (71) согласуются с более высокой степенью их совместнмости. Циклогексанон — цнклнческнй ароматнческнй кетон — является основанием, что объясняет его способность растворять ПВХ. Ароматичность полн-*п*-днметнламииостирола может быть достаточна для обеспечения его растворимостн в цнклогексаноие, несмотря иа то что оба — основания. Раствор (72) интересен тем, что для его получеиня применяют сиидиотактическнй и нзотактический ПММА. Одиако увереииости в том, что стереорегуляриые полнмеры будут растворимы в растворителях для их атактических аиалогов, иет.

Поведеиие растворов полимериых смесей в настоящее время изучеио еще недостаточно. Разработка теорни, с помощью которой возможеи количествеииый прогиоз совместимости полимерных смесей в различных растворителях, остается пока далекой целью.

Библиографический список

1. A. Doolittle, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 239 (1944); **38**, 535 (1946); *J. Polym. Sci.*, **2**, 121 (1947).
2. K. Uberreiter, "The Solution Process", in *Diffusion in Polymers*, J. Crank and G. Park, Eds., Academic, New York, London, 1968.
3. Cowie et al., *Makromol. Chem.*, **143**, 105 (1971).
4. R. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 663 (1965).
5. S. Loeb and S. Sourirajan, U.S. Patent 3,133,132 (May 12, 1964).
6. R. Kesting, M. Barsh, and A. Vincent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1873 (1965).
7. S. Manjikian, S. Loeb, and J. McCutchan, U.S. Patent 3,344,214 (September 26, 1967).
8. R. Kesting, U.S. Patent 3,884,801 (May 20, 1975).
9. J. Richter and H. Hoehn, U.S. Patent 3,567,632 (1971).
10. P. Blais, "Polyamide Membranes", in *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, S. Sourirajan, Ed., NRCC Publ. No. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
11. P. Clement, *Ann. Chim. (Paris)*, **12**(2), 420 (1947).

12. F. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1971.
13. H. Mark, *Der feste Koerper*, Hirzel, Leipzig, 1938, p. 103; R. Houwink, *J. Prakt. Chem.*, **155**, 241 (1940).
14. W. Moore, "Concentrated Solutions", in *Cellulose and Cellulose Derivatives*, N. Bikales and L. Segal, Eds., Chap. XIV, Pt. IV, Wiley-Interscience, New York, 1971.
15. K. Kobayashi et al., French Patent 1,541,292 (October 4, 1968).
16. J. Hildebrand and R. Scott, *Solubility of Non-Electrolytes*, 3rd Ed., Reinhold, New York, 1950.
17. A. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1983.
18. W. Gordy and S. Stanford, *J. Chem. Phys.*, **7**, 93 (1939); **8**, 170 (1940); **9**, 204 (1941).
19. J. Crowley et al., *J. Paint Technol.*, **38**, 269 (1966); **39**, 19 (1967).
20. ANSI/ASTM D3132—72, American Society for Testing Materials, Philadelphia, American National Standards Institute, New York, reapproved 1976.
21. C. Hansen and K. Skaarup, *J. Paint Technol.*, **39**, 511 (1967).
22. E. Bagley and S. Chen, *J. Paint Technol.*, **41**, 494 (1969).
23. E. Klein, J. Eichelberger, C. Eyer, and J. Smith, *J. Water Res.*, **9**, 807 (1975).
24. I. Hashimoto, Sen'i Gakkaishi, **34**, T469 (1978) (cited in Reference 17).
25. F. Fowkes, D. Tischler, J. Wolfe, L. Lannigan, and C. Ademu-John, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, **22**, 547 (1984).
26. M. Isugu et al., U.S. Patent 3,888,771 (June 1975).
27. A. Goetz, U.S. Patent 2,926,104 (February 23, 1960).
28. B. Lipps, U.S. Patent 3,546,209 (December 8, 1970).
29. C. Mungle and R. Fox, U.S. Patent 4,026,978 (May 31, 1977).
30. R. Kesting, U.S. Patent 4,035,459 (July 12, 1977).
31. R. Kesting, U.S. Patent 4,219,517 (August 1980).
32. M. Mishiro et al., U.S. Patent 4,234,431 (November 18, 1980).
33. R. Peterson, U.S. Patent 4,210,529 (July 1, 1980).
34. K. Maier and E. Scheuermann, *Kolloid Z.*, **171**, 122 (1960).
35. D. Hoernschemeyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 61 (1974).
36. C. Smoulders, "Morphology of Skinned Membranes", in *Ultrafiltration Membranes and Applications*, A. Cooper, Ed., Plenum, New York, 1980.
37. E. Ott, H. Spurton, and M. Graffin, Eds., *Cellulose and Cellulose Derivatives V*, Pt. 2, Wiley-Interscience, New York, 1954.
38. D. Pall, U.S. Patent 4,340,479 (July 20, 1982).
39. R. Kesting, L. Cunningham, M. Morrison, and J. Ditter, *J. Parenteral Sci. Technol.*, **37**(3), 97 (1983); R. Kesting, U.S. Patent 4,450,126 (1984).
40. D. Pall and F. Model, U.S. Patent 4,340,480 (1982).
41. A. Castro, U.S. Patent 4,247,498 (January 27, 1981).
42. L. Credali and P. Parrini, U.S. Patents 3,743,597 (July 3, 1973), 3,696,031 (October 3, 1972).
43. F. Model, "PBI Membranes for Reverse Osmosis", in *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, S. Sourirajan, Ed., NRCC Publ. No. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
44. H. Hoehn, U.S. Patent 3,822,202 (July 2, 1974).
45. E. Klein et al., U.S. Patent 4,051,300 (September 27, 1977).
46. R. Mahoney et al., U.S. Patents 4,020,230 (April 26, 1977), 4,115,492 (September 19, 1978).
47. T. Nohmi, U.S. Patent 4,229,297 (October 21, 1980).
48. R. Hughes and E. Steigelmann, U.S. Patent 4,106,920 (August 18, 1978).
49. K. Yamamoto et al., U.S. Patent 4,071,454 (January 31, 1978).
50. R. Chapurlat et al., U.S. Patent 3,907,675 (September 23, 1975).
51. A. Michaels, U.S. Patent 3,615,024 (October 1971).
52. Y. Hashino et al., U.S. Patents 3,871,950 (March 18, 1975), 4,181,694 (January 1, 1980).
53. W. Benzinger, U.S. Patent 4,384,047 (May 17, 1983).
54. Y. Hashino et al., U.S. Patent 4,208,508 (June 17, 1980).

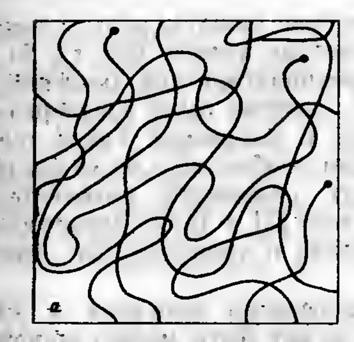
55. R. Cross, U.S. Patent 3,691,068 (September 12, 1972).
56. H. Hoehn and J. Richter, U.S. Patent Reissue, 30, 351 (July 1980).
57. R. Kesting, U.S. Patent 3,957,651 (May 18, 1976).
58. G. Bourat and A. Fabre, U.S. Patent 3,751,536 (August 7, 1973).
59. B. Baum, R. White, and W. Holley, Jr., "Porous Tubelets for Desalination Barriers", in *Reverse Osmosis Membrane Research*, L. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
60. R. Kesting, U.S. Patent 3,945,926.
61. R. Kesting and V. Stannett, *Makromol. Chem.*, **65**, 248 (1963).
62. J. Wellons, J. Williams, and V. Stannett, *J. Polym. Sci., A-1*, **5**, 1341 (1967).
63. E. I. DuPont, *Surlyn Ionomer Resins*, Wilmington, DE.
64. A. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **57**(10), 32 (1965).
65. S. Yamashita et al., U.S. Patent 4,234,837 (January 16, 1979).
66. W. Higley et al., U.S. Patents 4,075,108 (February 21, 1978) and 4,160,791 (July 10, 1979).
67. Y. Thakore, D. F. Shiek, and D. Lyman, "Chemical and Morphological Effects of Solute Diffusion through Block Copolymer Membranes", in *Ultrafiltration Membranes and Applications*, Plenum, New York, 1980.
68. R. Kambour, in *Block Polymers*, S. Aggarwal, Ed., p. 263, 1970; A. Noshay and J. McGrath. *Block Copolymers*, Academic, New York, 1977, p. 454.
69. R. Crowley, U.S. Patent 3,857,782 (December 31, 1974).
70. E. Steigelmann et al., U.S. Patent 4,047,908 (1977).
71. G. Christen et al., U.S. Patents 3,930,105 (December 30, 1975), 4,056,467 (November 1, 1977).
72. I. Salyer et al., U.S. Patent 3,799,356 (March 26, 1974).
73. H. Yasuda and A. Schindler, "Reverse Osmosis Properties of Ionic and Nonionic Polymer Membranes", in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
74. A. P. La Conti, "Advances in Development of Sulfonated PPO and Modified PPO Membrane Systems for Some Unique Reverse Osmosis Applications", in *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, S. Sourirajan, Ed., Chap. 10, NRCC Publ. No. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
75. K. Kinzer, D. Lloyd, J. Wightman, and J. McGrath, *Desalination*, **46**, 327 (1983).
76. C. Martin et al., *Anal. Chem.*, **54**, 1639 (1982).
77. R. Yeo, *Polymer*, **21**, 432 (1980).
78. I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski, and D. Vofsi, in *Polymer Alloys; Blends, Grafts, and Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klempner and K. Frisch, Eds., Plenum, New York, 1977.
79. R. Kesting, J. Newman, K. Nam, and J. Ditter, *Desalination*, **46**, 343 (1983).
80. R. Kesting, U.S. Patent 4,338,972 (June 8, 1982).
81. R. Kesting, U.S. Patent 4,220,477 (September 2, 1980).
82. H. Tanzawa et al., U.S. Patent 3,896,061 (July 22, 1975).

ГЛАВА 6

ПЛОТНЫЕ МЕМБРАНЫ

Плотные полимерные мембраны, часто называемые полимерными пленками, являются, по сути, антиподами жидких мембран. Особенность такого типа мембран состоит в отсутствии пустот, которые характерны для коллоидных структур.

Кристаллические полимеры могут иногда кристаллизоваться из расплава и из раствора в форме тонкой ламели толщиной порядка 100 Å, в которой молекулы находятся в складчатой конфигурации [1]. Это является результатом того, что переход из статистически свернутой конфигурации в жидком состоянии в конфигурацию развернутой цепи в твердом состоянии является кинетически затрудненным [2]. Важное следствие этого заключается в том, что механические и транспортные свойства полимера в агрегированном состоянии можно приписать образованию скорее внутримолекулярных, чем межмолекулярных поперечных сшивок, как считали раньше. Поэтому, вопреки классической теории, переплетение цепей не является общим свойством для полимеров в агрегированном состоянии (рис. 6.1).



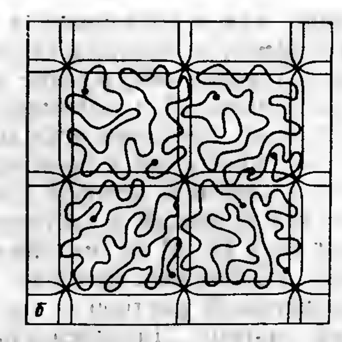


Рис. 6.1. Классическая модель макромолекулярного клубка (*а*) и модель индивидуальных клубков макромолекул полимера в агрегированном состоянии (*б*) [3]

Плотные пленки подвержены изменениям под действием внешних условий, поэтому первоначально отсутствующие пустоты могут возникать при набухании и пластификации. Вследствие этого мембрана может быть либо плотной, либо пористой — в зависимости от внешних воздействий. Пленки целлюлозы, например, могут быть плотными, когда речь идет о проницаемости воды в виде пара, но могут быть и пористыми, когда используются в качестве барьерного слоя между водными или водоподобными растворами. Таким же образом в концентрационнозависимом процессе растворенные вещества способны вызвать коллоидные негомогенности в мембране благодаря сильным взаимодействиям с мембраной и (или) растворителем.

В следующих разделах будут обсуждены свойства плотных полимерных мембран, полученных формованием из раствора, расплава и в процессе полимеризации. Тонкие и ультратонкие плотные пленки будут рассмотрены в гл. 7.

6.1. МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ РАСТВОРА

Плотные мембраны из растворов полимеров получают следующим образом: растворяют полимер в растворителе, затем наносят жидкую пленку на подходящую подложку и полностью испаряют растворитель, получая плотную пленку. Природа как

полимера, так и растворителя играет важную роль в морфологии аморфных и полукристаллических пленок (см. гл. 5).

Последующее обсуждение предполагает использование чистых растворителей и полимеров, которые были растворены, отфильтрованы, повторно осаждены и высушены. Такие требования к растворителям и полимерам необходимы из-за чрезмерно большого влияния, которое могут оказывать незначительные количества примесей в растворителе [3] и (или) нерастворимые сгустки геля [4, 5] на механические и транспортные свойства плотных полимерных мембран.

Полимерный раствор — это дисперсия полимера в растворяющей системе. Дисперсность может быть молекулярной (отдельные молекулы полимера) и надмолекулярной (агрегаты молекул). Характер дисперсности может изменяться в зависимости от типа полимера и его концентрации, молекулярной массы, температуры, растворяющей системы и времени хранения. Растворяющая система может представлять собой один растворитель, смесь растворителей или сложную систему, включающую растворители в различных концентрациях и сочетаниях, агенты, вызывающие набухание, и компоненты, в которых полимер не растворяется. В любом полимерном растворе существует множество конкурирующих взаимодействий полимер — растворитель и полимер — полимер, которые стремятся, с одной стороны, увеличить дисперсность, а с другой — способствуют агрегации. Кроме изменения дисперсности может изменяться и конфигурация макромолекул. В случае сильного взаимодействия полимер — растворитель молекулярная дисперсность преобладает над надмолекулярной агрегацией; когда преобладают взаимодействия полимер — полимер, наблюдается обратное явление. Эти факты играют важную роль, поскольку дисперсность молекул полимера, в особенности на начальной стадии гелеобразования, т. е. непосредственно перед переходом золя в гель, является единственным фактором, влияющим на их расположение в геле.

Давно установлено, что природа растворяющей смеси, из которой отливают плотную полимерную мембрану, оказывает существенное влияние на физические, механические свойства и проницаемость [6]. Джоунс и Майлс [7] обнаружили, что, например, прочность и удлинение при растяжении для пленок из нитрата целлюлозы зависят от природы растворителя, из которого они получены. Считая, что наиболее аморфные пленки должны иметь бо́льшую прочность при растяжении, они предположили, что кристалличность увеличивается в ряду растворителей: метанол < эфир — спирт (2 : 1) < ацетон. Триацетат целлюлозы может кристаллизоваться в пластинчатые кристаллы только из раствора в нитрометане [8], в то время как пластинчатые монокристаллы полиакрилонитрила получаются из раствора в пропиленкарбонате, а аморфные гели — из более сильных растворителей: диметилформамида и диметилацетамида

[9]. Растворяющая способность растворителей для этилцеллюлозы (как показали данные по осмометрии и набуханию) увеличивается в ряду: бензол < хлорбензол < 2-нитропропан [10]. Однако такие свойства, как двойное лучепреломление пленки, ее плотность и прочность, увеличиваются с увеличением растворяющей способности растворителя, что сопровождается уменьшением структурной упорядоченности. Вследствие более сильного взаимодействия полимер — полимер образование кристаллов более благоприятно из плохих растворителей, чем из хороших.

Зубов и др. [11] использовали электронную микроскопию для изучения влияния взаимодействий полимер — растворитель на структуру и свойства пленок из полистирола. На стеклянные пластины наносили растворы атактического полимера в ксилоле, тетрахлориде углерода или в смеси ароматических углеводородов. Образовывались упорядоченные структуры и аморфные глобулы, которые изменялись в зависимости от типа растворителя. В результате изменялись прочность пленки при растяжении и ее адгезия. Катц и Манк [12] отливали пленки нитрата целлюлозы, хлорированного каучука и алкидной смолы из растворителей с различной полярностью на несколько подложек. Коулонис [13] обнаружил, что при получении пленок ацетата целлюлозы из этилацетата образуется плотная сотовая структура, тогда как при использовании хлороформа возникает тонкодисперсная структура. Таким образом, для мембран, которые отливают из растворов полимера, свойства раствора являются важным фактором, воздействующим на структуру и назначение мембран.

Однако, несмотря на то что природа взаимодействий полимер — растворитель и полимер — полимер оказывает сильное влияние на структуру плотных мембран, которые отлиты из растворов полимеров, она отнюдь не является единственным определяющим фактором. Скорость десольватации и такие внешние факторы, как давление паров растворителя, относительная влажность, а также размер и концентрация микрочастиц в атмосфере, могут также оказывать воздействия на структурные и транспортные свойства плотных мембран.

Характер десольватационного процесса [14] может оказывать значительное влияние на проницаемость получающихся мембран даже в случае раствора определенного полимера в определенном растворителе. Действительно, десольватация и взаимодействия полимер — растворитель тесно связаны друг с другом тем, что они оказывают влияние на природу связывания при переходе золь — гель. Рассмотрим суть этого перехода. Как только молекулы растворителя отделяются от сольватированных полярных групп, эти группы становятся свободными для образования внутримолекулярных и в меньшей степени — межмолекулярных поперечных связей. По мере того как эти поперечные связи включают все большее и большее число узлов, наступает такой

момент, когда агрегация преобладает над дезагрегацией, и образуется гель. Несомненно, что такие факторы, как концентрация макромолекул в растворе и число мест, способных к образованию поперечных связей в какой-либо определенный момент, могут воздействовать на структуру геля. В некоторых случаях десольватацию можно регулировать и получить результаты, идентичные тем, которые были получены соответствующим подбором растворяющих систем. Однако некоторые специфические взаимодействия полимер — растворитель могут привести к возникновению пространственных конфигураций, которые не могут быть повторены изменением условий десольватации.

Относительная влажность газовой среды над десольватирующими растворами полимеров может оказывать значительное влияние на свойства получающихся мембран, особенно в тех случаях, когда вода абсолютно не растворяет полимер. Пористость и проницаемость увеличиваются с повышением относительной влажности. Как температура, так и летучесть растворителя влияют на скорость десольватации, которая, в свою очередь, влияет на вероятность того, что полярные группы будут находиться в положении, пригодном для образования поперечных связей с другими группами той же или соседних молекул. Если скорость десольватации высока, можно достигнуть большего эффекта, который будет способствовать достижению максимальных плотности и кристалличности, несмотря на то что размер кристаллографической ячейки может быть небольшим вследствие одновременного образования большого числа активных центров и малых скоростей роста на активном центре. Бактер и Неруркар [15] изучали кристаллизацию в пленках поливинилового спирта, полученных выпариванием водных растворов. Они обнаружили, что скорость кристаллизации резко увеличивается после продолжительного индукционного периода и изменяется с изменением скорости выпаривания, несмотря на то что окончательная степень кристалличности, как оказалось, практически не зависит от скорости выпаривания. Десольватация с низкой скоростью может привести к образованию больших и более идеальных кристаллитов, особенно когда подвижность цепи увеличивается благодаря присутствию пластификаторов и паров растворителя [16].

Различие в скорости десольватации оказывает существенное влияние на проницаемость и селективность получающихся мембран. Например, селективность по NaCl плотных целлюлозных мембран изменяется более чем на порядок, увеличиваясь с возрастанием концентрации паров над десольватирующим растворомм [17]. Поэтому необходимо проявлять осторожность в определении коэффициента диффузии в плотных пленках. Можно ожидать, что коэффициенты диффузии сильно изменяются в зависимости от характера процесса изготовления мембраны даже в случае определенного растворителя. Сравнение относительной селективности плотных мембран, полученных из различных по-

Таблица 6.1. Механические свойства пленок из этилцеллюлозы, отлитых на поверхности стекла и ртути, при 25 °С [10]

Растворитель	Модуль Юнга, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Удлинение, %	Предел текучести, МПа	Напряжение при пределе текучести, МПа
Толуол — спирт (80 : 20) — на стекло	1875	46,0	13,2	44,6	39,3
Толуол — спирт (80 : 20) — на ртуть	1338	36,6	36,1	33,6	34,5
Бензол — на стекло	1717	48,4	20,6	43,3	35,9
Бензол — на ртуть	1290	38,2	50,5	31,1	29,7

лимеров в различных растворителях, может быть затруднительным.

Для модификации структурных и эксплуатационных характеристик плотных мембран их подвергают обработке после формования. Так, термический отжиг, особенно при температурах выше температуры стеклования [18], можно использовать для увеличения как размера кристаллитов, так и степени кристалличности. Отжиг аморфных пленок приводит к возрастанию среднего числа межцепных перемещений. Увеличение подвижности цепи при добавлении пластификаторов или выдержке плотной мембраны в атмосфере паров растворителя может также способствовать кристаллизации даже при комнатной температуре. Кристалличность поликарбонатных пленок, например, увеличивают выдержкой в парах ацетона [19].

Воздействие нагрузки, особенно в присутствии пластификаторов, способствует увеличению кристалличности. Так, кристалличность полиэтилентерефталатных, поликарбонатных и целлюлозных мембран возрастает, если мембраны погрузить в воду и подвергнуть воздействию нагрузки, составляющей до 15% от прочности при растяжении [20].

В качестве другого примера влияния нагрузки можно привести различия в механических свойствах пленок этилцеллюлозы, отлитых на стекле и на ртути (табл. 6.1). Поскольку отлитые пленки прилипают к неподвижной основе, то их размеры определяются продолжительностью полива. Последующая усадка, обусловленная потерей растворителя, происходит в плоскости, перпендикулярной пленке, и подобна силе, приложенной перпендикулярно покрытию, что вызывает напряжение цепей в плоскости пленки и обусловливает высокое двойное лучепреломление в мембране, отлитой на стекле. Ниже приведены данные по двойному лучепреломлению ($\Delta n \cdot 10^3$) пленок из этилцеллюлозы, отлитых на стекле из растворов в различных растворителях [10]:

2-Нитропропан	—5,75
Хлорбензол	—3,65
Бензол	—7,40

Прн поливе раствора на подвнжную поверхность ртутн усадка пронсходнт в плоскостн пленкн н прнводнт к полученню нзотропных пленок, которые хотя н менее прочны, но характернзуются большим относнтельным удлнненнем при разрыве.

До снх пор ие существует четкого представлеиня о морфологнн плотных мембран в стеклообразном состояннн. Последнне данные, полученные для нескольктх целлюлозных пленок с помощью электронной микроскопнн, согласуются с представленнем о плотной структуре как состоящей нз беспорядочно плотно упаковаиных полусфернческнх субъячеек [21]. Шен н Кретцмар впервые изучилн этн глобулярные субъячейкн [21] н установнлн, что онн являются слншком маленькнмн, чтобы включать в себя всю молекулу, н предположнлн, что отдельная полнмерная цепь образует ряд ячеек, сравннмый с ннтью гранул. Йех н Гейл [18] обнаружнли подобные структуры, названные Кейтом «глобулярнымн кристаллнтамн» [22], в полнэтнлентерефталате; нх днаметр был ≈ 75 Å, а среднее расстоянне между центрамн — 125 Å. Этнм глобулам приписалн некнй паракристаллнческий порядок. Когда такне мембраны отжнгают прн температурах, блнзких к температуре стеклования (65 °С), глобулы перемещаются относительно друг друга и агрегируют в кластеры днаметром от 5 до 10 глобул. В этот момеит с помощью дифракции электроиов н Х-лучей регистрируется иаличие кристалличиости. При длительиой термообработке появляются первые симптомы роста сферолитов, которые затем могут быть зафиксироваиы. Оказывается, что в волокиах глобулы сами ориентируются в ряды, поперечиые оси волокиа. Отжиг при 154 °С прнводнт к образованию сферолитов, составлеииых из ламелей. Холодная вытяжка «аморфиых» пленок (аморфных в том смысле, что оии являются прозрачными и в иих ие обнаружнвают крнсталлнчности при рентгеиоструктурном аиализе) является причиной ориентацнн глобул. Термообработка прн температуре, блнзкой к температуре плавлення, вызывает орнентацню н прнводнт к образоваиию глобул с заметно увелнченнымн размерами.

Съестреид [23] наблюдал поразительио похожую беспорядочиую упаковку субъячеек в плотных коллодневых мембранах, а Шульц и Асунма увнделн похожне полусферы в тонкнх плотных пленках ацетата целлюлозы н в поверхностном слое аснмметрнчиых мембраи [24] (рнс. 6.2). В настоящее время полага-

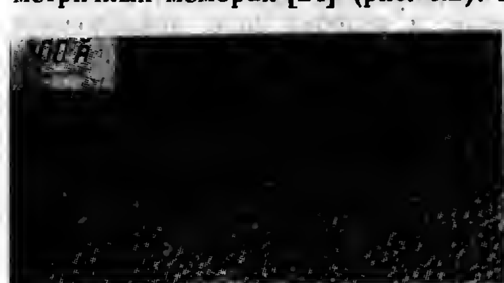


Рис. 6.2. Электрониая мнкрофотография поверхиостн активного обессоливающего слоя ацетатцеллюлозной мембраны Лоэба — Соурираджаиа [24]

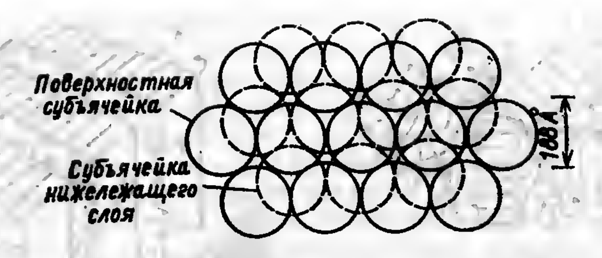


Рис. 6.3. Схематическое изображение активиого обессоливающего слоя ацетатцеллюлозной мембраны («ансамбль» плотиоупакованных сфер диаметром 188 Å) [24]

ют, что полусферы представляют собой уплотненные мнцеллы днаметром 180—190 Å (рнс. 6.3), которые нз-за малых размеров н, по-вндимому, аморфиой прнроды ие обнаруживаются прн реитгеноструктурном аналнзе.

6.2. МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ЭКСТРУЗИЕЙ РАСПЛАВА

Термопластичные полнмеры можно расплавлять н экструднровать через фильеру для получеиия расплавленных структур, которые после охлаждеиия и затвердеваиия образуют либо плеики, либо твердые полнмериые мембраиы. Использование этих двух термииов зависит как от коикретиого назначеиня, так и от структуриых различий. Структура таких мембран завнснт от природы полимера (межмолекуляриые взаимодействня, жесткость цепи, молекулярная масса и разветвлеиность), а для конкретного полнмера — от кинетических факторов в процессах закалки и отжнга.

Любое обсуждеине плотных мембраи, приготовленных нз расплавов полимеров, следует иачннать с описания самих расплавов. В процессе нагревання массы полнмера энергия системы увелнчнвается, что облегчает двнженне сначала отдельных групп, затем как небольшнх, так и крупных сегментов цепи. Поскольку любую жндкость, в том числе н расплав полнмера, можно рассматрнвать как скопленне пустот, движущихся в объеме материала, то плавлеине — это процесс занятия пустот, когда снстема обладает энергней, достаточной для преодоления снл притяжения между молекулами полнмеров н нх сегментамн. По мере того как одна полость заполняется, нз-за дефектностн пространства образуется другая полость, которая освободнлась прн перескоке двнжущейся полнмерной цепн в ее новое положенне. Поскольку колнчество энергин, требуемое для начала течення, выравннвается при молекулярных массах сегментов ннже молекулярной массы полнмера, то очевндно, что по мере того как длнна цепн увелнчнвается, сегменты молекул начннают двнжение раньше, чем молекула как единое целое. Напрнмер,

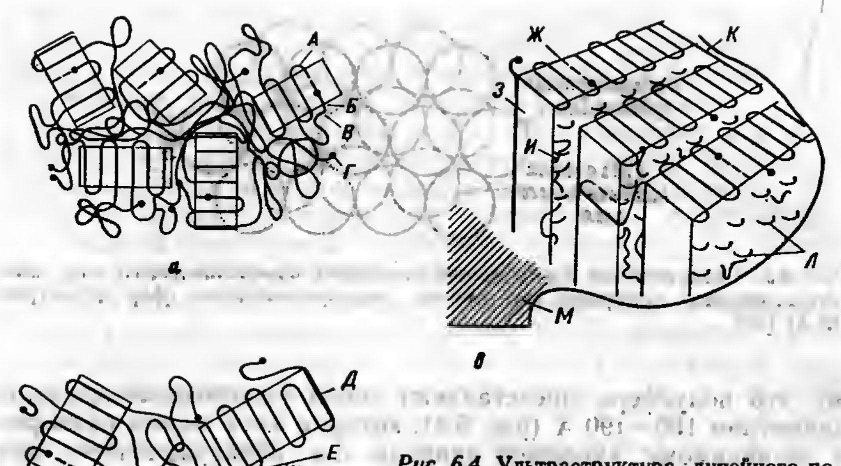


Рис. 6.4. **Ультраструктура линейного полихлортрифторэтилена, полученного в различных условиях кристаллизации [27]:**
а — кристаллизация при закалке; *б* — кристаллизация при закалке с последующим отжигом: *в* — изотермическая кристаллизация вблизи $T_{пл}$

в случае полиэтилена в движение вовлекаются сегменты цепи, содержащие ≈20—25 атомов углерода [25].

К факторам, которые определяют вязкость расплава, а следовательно, и структуру плотных полимерных мембран, полученных из расплава, относятся следующие [26]:

$$\eta = f(M, \text{молекулярное строение})\, j(V_f T),$$

где η — вязкость расплава; *f* — статистический фактор; *j* — частота перескока сегмента; *M* — молекулярная масса; V_f — свободный объем; *T* — температура.

Статистический фактор *f* учитывает существование координации перемещения отдельных сегментов, соединенных первичными связями, прежде чем молекула в целом сможет двигаться под действием сдвигающей силы. Свободный объем V_f представляет собой разницу между измеренным объемом и объемом, который фактически занимают молекулы полимера. Температура *T* обусловливает энергию, которой обладает каждый сегмент, и число пустот в расплаве.

По мере того как расплав выходит из фильеры, он затвердевает, и характер затвердевания зависит от условий кристаллизации (рис. 6.4). Как только расплав становится переохлажденным на 10 °C или больше, гетерогенные [27] центры инициируют рост кристаллитов. Вскоре после этого сферолиты принимают форму глобул и продолжают увеличиваться в размерах до тех пор, пока они не встретятся с другими сферолитами, после чего деформируются в многогранники. Сферолиты являются поликристаллическими образованиями и состоят из фибриллярных

кристаллов, расходящихся лучами от общего центра. Фибриллы (термин указывает на то, что кристалл такого типа в одном измерении вытянут гораздо больше, чем в любом другом) представляют собой ламелярные кристаллы, напоминающие по внешнему виду ленту и состоящие из молекул, многократно сложенных таким же образом, как в единичном полимерном кристалле, выращенном из разбавленного раствора. Кристаллизация происходит в две стадии: на первой образуются сферолиты, состоящие из ламелей, цепи в которых находятся в складчатой конфигурации, а на второй стадии образуются структуры, которые прорастают в промежутки между сферолитами. Кристаллы из этих разнообразных структур соединяются проходными молекулами и более прочными межкристаллическими связями, а между ними существуют разупорядоченные области, являющиеся результатом как неупорядоченных перегибов на поверхностях кристаллов, так и присутствия полимера, кристаллизации которого препятствовало переплетение цепей. На молекулярном уровне это означает, что с момента уменьшения подвижности цепей сегменты молекул полимера вступают во внутримолекулярное взаимодействие в процессе складывания цепей. (Межмолекулярное взаимодействие с образованием кристаллитов с развернутыми цепями является кинетически затрудненным.) Там, где регулярность молекул достигает довольно высокого порядка, при складывании цепей образуются очень маленькие кристаллические ламели, сравнимые с ламелями, возникающими при получении плотных мембран из растворов.

Если расплавленный полимер закристаллизовывают при быстром охлаждении, то образуются очень маленькие кристаллиты с крайне нерегулярными поверхностями складывания, обладающие вакансиями, некоторым числом коротких цепей и многочисленными аморфными соединяющими цепями (см. рис. 6.4, *а*). Если первичную мембрану (закристаллизованную при резком охлаждении) отжигают, то размер кристаллитов увеличивается, а связи между ламелями деформируются. Кроме того, некоторые низкомолекулярные цепи могут отделяться от ламелей, образуя фазу с развернутыми цепями (см. рис. 6.4, *б*). Когда мембрану изотермически закристаллизовывают вблизи температуры плавления, ламели стремятся выстраиваться в линии в сферолитах, создавая условия для молекулярного фракционирования с образованием фазы с развернутыми цепями (см. рис. 6.4, *в*). Молекулы, длина которых превышает некоторое критическое значение, образуют кристаллы с цепями в складчатой конфигурации, тогда как молекулы с меньшей длиной цепи образуют кристаллы с развернутыми цепями. Андерсон [28] показал, что механические свойства плотной мембраны зависят от относительного содержания в ней различных ламелярных форм.

Присутствие большого числа кристаллитов с развернутыми цепями приводит к расслаиванию без воздействия на молекулярные связи, тогда как образцы, содержащие цепи в более

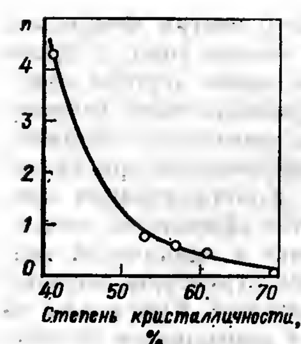


Рис. 6.5. Зависимость степени кристалличности от степени разветвленности полиэтилена (*n* — число метильных групп на 100 атомов углерода) [33]

распространенной складчатой конфигурации, могут до расслаивания подвергаться значительной деформации.

Изучение частично сферолитного полиэтилентерефталата методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что сферолиты представляют собой кристаллические образования, а пространства между ними таковыми не являются [29]. Для объяснения роста сферолитов было предложено несколько механизмов. Шур [30] предполагает самоориентацию, при которой кристаллический зародыш, образованный на начальной стадии, стремится в перпендикулярном направлении ориентировать окружающие его аморфные цепи, которые после кристаллизации стремятся ориентировать соседние с ними аморфные цепи, и т. д. Брайант и др. [31] утверждают, что тонкие фибриллярные кристаллы вырастают из первичного зародыша. Тонкие пучки кристаллической структуры выходят наружу по краям зародыша таким образом, что образуются домены, способные в дальнейшем к кристаллизации, и статистически неупорядоченную структуру, которая только в момент образования является сферически симметричной. Кейт и Падден [32] полагают, что фибриллярные кристаллы приводят к росту в расплаве более или менее дискретных структурных образований, но с плотно упакованной структурой. Тот факт, что полимер в полостях между сферолитами не кристаллизуется с такой же скоростью, как сами сферолиты, может свидетельствовать о наличии фракционирования; другими словами, могут присутствовать молекулярные группы с различающейся упорядоченностью.

Влияние молекулярного строения на кристалличность проиллюстрируем на примере полиэтилена — полимера, степень кристалличности которого зависит от числа разветвлений в нем. Полиэтилен высокого давления (степень кристалличности 35—70%) содержит в среднем два ответвления на 100 атомов углерода при минимальном и максимальном значениях 1 и 8 ответвлений соответственно. Полиэтилен низкого давления (степень кристалличности 60—90%) может быть полностью линейным, но обычно содержит 0,1—0,5 коротких ответвлений на 100 атомов углерода. Кристалличность определяется числом ответвлений в цепи (рис. 6.5), так как разрушение кристаллической структуры происходит вокруг мест разветвлений. В дополнение к разветвленности скорость закалки может значительно изменять степень кристалличности, особенно для вязких высокомолекулярных образцов.

Хотя точная зависимость между различными кристаллическими формами и проницаемостью еще не установлена, тем не менее показано, что, как правило, кристаллиты ограничивают подвижность цепей в аморфных областях (дислокации в кристаллитах). Это ограничение увеличивается, по мере того как объемная доля кристаллической фазы возрастает. В некоторых случаях ориентация незначительно изменяет проницаемость до тех пор, пока не вызовет кристаллизацию [34]. Разница между проницаемостью паров воды ориентированными и неориентированными полиэтилентерефталатными пленками с одинаковой кристалличностью является максимальной при низкой кристалличности (10—15%) и постепенно уменьшается с ростом степени кристалличности, пока она не достигнет 40—50%, после чего никаких существенных различий не наблюдается.

Легкость и (или) скорость, с которой можно получить плотные мембраны из расплава полимера, обратно пропорциональны вязкости расплава. Вязкость расплава можно снизить повышением температуры, увеличением скорости сдвига, уменьшением средней молекулярной массы и уширением пика кривой молекулярно-массового распределения. Однако каждый из этих методов снижения вязкости оказывает некоторые отрицательные воздействия на свойства мембран. Повышение температуры приводит к возрастанию деструкции, уменьшение молекулярной массы и уширение пика на кривой молекулярно-массового распределения — к образованию в мембране кристаллитов с развернутыми цепями, что отрицательно сказывается на физических свойствах.

6.3. МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Если одновременно с полимеризацией протекает образование поперечных связей, обусловливающее трудности при переработке полимера, то мембраны из таких полимеров целесообразно получать в процессе полимеризации. Именно так получают гомогенные ионообменные мембраны (см. разд. 4.3). Большинство мембран такого типа отличается от мембран, полученных из растворов или расплавов, тем, что первые могут содержать все три вида предельных конформаций линейных полимеров, тогда как в последних обычно исключается присутствие кристаллитов с развернутыми цепями (см. рис. 4.10). Причина этого заключается в том, что переход из статистически свернутой конфигурации (как в растворе, так и в расплаве) в конфигурацию развернутой полимерной цепи до кристаллизации по стерическим причинам является кинетически затрудненным. Вместо самопроизвольного развертывания происходит складывание цепей таких молекул в метастабильные кристаллы с небольшими размерами в направлении молекулярных цепей. После кристаллизации удлинение и перестройка молекул сопряжены с огромными трудностями. При кристаллизации в процессе полимеризации

не существует каких-либо кинетических затруднений для образования кристаллов с развернутыми цепями, за исключением участков с длинными цепями, полученных до начала кристаллизации. Хорошо закристаллизованные кристаллы с развернутыми цепями имеют плотности, близкие к тем, которые рассчитаны по размерам элементарных кристаллографических ячеек, полученных из их рентгенограмм.

Образование кристаллитов может происходить одновременно с полимеризацией или может следовать за полимеризацией либо до, либо после ее окончания. Последняя ситуация сравнима с первичной кристаллизацией из расплава, кроме тех случаев, при которых макромолекулам придают особую конформацию, и кристаллизация начинается до разупорядочивания.

Получению аморфных структур благоприятствует быстрая полимеризация ниже температур плавления и растворения полимера, когда скорости химических реакций выше, чем скорости образования центров кристаллизации. Межфазная поликонденсация Шеттена — Баумана, при которой хлорангидрид двухосновной кислоты взаимодействует с диамином или диолом, является типичной для реакций, приводящих к образованию аморфных структур. Аналогичная ситуация имеет место для тонкопленочных композиционных мембран, образованных из *м*-фенилендиамина и хлорангидрида тримезиновой кислоты [35]. Кристаллизация в таких случаях также затруднена, потому что некристаллические конформации цепи закрепляются водородными связями, которые являются эффективиыми поперечными связями. Однако кристаллизация все-таки протекает, когда эти связи разрушаются при промывке растворителями, связывающими водород, такими как вода и спирт.

Поскольку кристалл получается менее идеальным, если полимеризация происходит быстрее кристаллизации, то можно ожидать, что кристалл, наиболее близкий по структуре к идеальному, образуется в условиях кристаллизации, близких к равновесным. Снижение температуры кристаллизации уменьшает степень кристалличности. Так, полиэтилен с низкой степенью кристалличности может быть получен из диазометана полимеризацией и кристаллизацией при —50 °C, тогда как при 20 °C образуется высококристаллический продукт [36].

Кристаллизация в процессе полимеризации конденсационных олигомеров начинается, когда большая часть олигомеров образует центры развития кристаллической фазы полимера. После начала кристаллизации происходит переход к цепной полимеризации таким образом, что оба конца полимерных цепей продолжают взаимодействовать с добавленным мономером. Полагают, что виниловые полимеры, например политетрафторэтилен, образуют отдельные кристаллические частицы с внутримолекулярными связями на ранней стадии полимеризации, которые на более поздних стадиях присоединяются к уже существующим «неподвижным» центрам кристаллизации.

Библиографический список

1. P. Geil, *Polymer Single Crystals*, Interscience, New York, 1963.
2. B. Wunderlich, *Adv. High Polym. Res.*, **5**(4), 568 (1967/1968).
3. B. Vollmert and H. Stutz, *Angew. Chem. Int. Ed. (England)*, **8**(5), 389 (1969).
4. H. Gregor and K. Sollner, *J. Phys. Chem.*, **50**, 53 (1946).
5. J. Neil, *J. Appl. Poly. Sci.*, **9**, 94 (1965).
6. A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957).
7. G. Jones and J. Miles, *J. Soc. Chem. Ind.*, **52**, T251 (1933).
8. R. St. John Manley, *J. Polym. Sci.*, **47**, 149 (1960); *Nature*, **189**, 390 (1961).
9. J. Bischops, *J. Polym. Sci.*, **17**, 89 (1955).
10. H. Haas, L. Farney, and C. Valle Jr., *J. Colloid Sci.*, **7**, 584 (1952).
11. P. Zubov, V. Voronkov, and L. Sukhareva, *Vysokomolekul, Svedin*, **B10**(2), 92 (1968) from *Chem. Abstr.*, **68**, 96306g (1968).
12. R. Katz and B. Munk, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **52**(5), 418 (1969).
13. V. Kolonils, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **226**(1), 40 (1968).
14. K. Maier and E. Scheuermann, *Kolloid Z.*, **171**, 122 (1960).
15. A. Backter and M. Nerurkar, *Eur. Polym. J.*, **4**(6), 685 (1968).
16. L. Boltenbruch, H: Schnell, and A. Prietschk, Belgian Patent 589,858 (1960).
17. C. Saltonstall and W. King, personal communication.
18. G. Yeh and P. Geil, *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 235, 251 (1967).
19. H. Schnell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Interscience, New York, 1964, p. 130.
20. S. Kazakevich et al., *Fiz.-Khim. Mekh. Makm.*, (in Russian) 4(5), (1968).
21. T. Schoon and R. Kretschmar, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **211**, 53 (1965).
22. H. Kelth, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **231**, 430 (1969).
23. F. Sjöstrand, cited in T. Kavenau, *Structure and Function in Biological Membranes*, p. 633, Holden-Day, San Francisco, 1965.
24. R. Schultz and S. Asunmaa, *Recent Progr. Surface Sci.*, **3**, 291 (1970).
25. W. Kauzmann and H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 313 (1940).
26. R. Raff and K. Doak, eds. *Crystalline Olefin Polymers*, Pt. 1, Interscience, New York, 1965.
27. J. Hoffman, G. Williams, and E. Passaglia, *J. Polym. Sci.*, **C14**, 173 (1966).
28. F. Anderson, *J. Polym. Sci.*, **C1**, 123 (1963); *J. Appl. Phys.*, **35**, 64 (1964).
29. A. Keller, *Nature*, **169**, 913 (1952); *J. Polym. Sci.*, **17**, 291 (1955).
30. G. Schurr, *J. Polym Sci.*, **11**, 385 (1953); **50**, 191 (1961).
31. W. Bryant et al., *J. Polym. Sci.*, **16**, 131 (1955).
32. H. Keith and F. Padden, *J. Polym. Sci.*, **39**, 123 (1959).
33. J. Faucher and F. Reding, in Reference 26, p. 677.
34. S. Lasosky and W. Cobbs, *J. Polym. Sci.*, **39**, 123 (1959).
35. J. Cadotte, U.S. Patent 4,277,344 (1982).
36. J. Nagill, S. Pollack, and D. Wymann, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 3781 (1965).

ГЛАВА 7

ФАЗОИНВЕРСИОННЫЕ МЕМБРАНЫ

Фазовой инверсией называется процесс, в котором полимерный раствор (растворяющая система представляет собой непрерывную фазу) превращается в набухшую трехмерную макромолекулярную сетку или гель (где полимер — непрерывная фаза). Такой гель образует так называемую фазоинверсионную

мембрану — тонкую пленку, предназначенную для использования в качестве барьерного слоя.

7.1. МЕХАНИЗМ ФАЗОВОЙ ИНВЕРСИИ

Фазовая инверсия начинается либо с перехода молекулярного гомогенного однофазного раствора (золь 1), которому он подвергается в некоторой точке до образования геля, в гетерогенный раствор молекулярных агрегатов, содержащий две взаимодиспергированные жидкие фазы (золь 2), либо непосредственно с золя 2. Другими словами, имеется два реакционных ряда фазовой инверсии:

Золь 1 ⟶ Золь 2 ⟶ Гель
Золь 2 ⟶ Гель

Сущность фазовой инверсии заключается в появлении в полимерном растворе двух взаимодиспергированных жидких фаз с последующим образованием геля (рис. 7.1).

Мицеллярная структура, существующая в первичном геле, т. е. в геле, который образуется сразу вслед за переходом золь 2 → гель, ничтожно мало отличается от структуры золя 2 в переходном состоянии. Поэтому вследствие идентичности структуры золя 2 и первичного геля допускается структурное, а также и временно́е «первенство» золя 2 над гелем [2]. Другими словами, структура и функция конечной фазоинверсионной мембраны регулируются в первую очередь изменениями структуры золя 2 и только затем модификацией первичного геля после того, как он будет сформирован.

Диспергированная фаза золя 2 содержит сферические капельки или мицеллы, покрытые полимерными молекулами. Внутренний состав мицелл и состав непрерывной фазы будут различаться от случая к случаю и зависеть от их природы, какой бы вариант фазоинверсионного процесса ни применялся. Для читателя может оказаться полезной феноменологическая модель, первоначально разработанная Каном [3] для описания двухфазной структуры металлических сплавов, а позднее трансформиро-

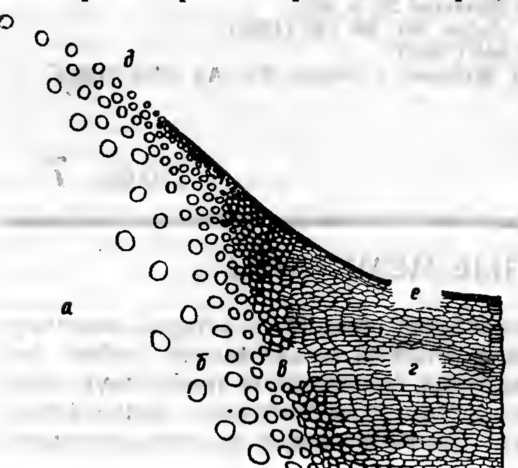


Рис. 7.1. Механизм образования фазоинверсионных мембран:
а — золь 1; *б* — золь 2; *в* — первичный гель; *г* — вторичный гель; *д* — граница раздела воздух — раствор; *е* — поверхностный барьерный слой [1]

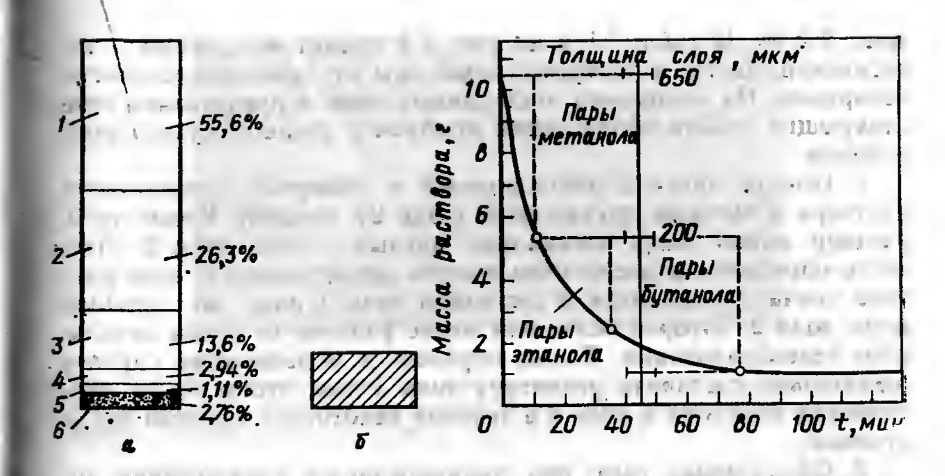


Рис. 7.2. Относительные толщины компонентов отливочного раствора (*а*) и конечной мембраны с объемом пустот 85% (*б*) [4]:
1 — метилацетат; *2* — этанол; *3* — бутанол; *4* — вода; *5* — глицерин; *6* — нитрат целлюлозы

Рис. 7.3. Зависимость массы отливочного раствора и толщины мембраны от продолжительности испарения *t* [4]

ванная на полимерные смеси. Эта модель объясняет появление изотропных взаимодиспергированных доменов в результате разложения спинодаля, т. е. метастабильной области кривой, построенной в координатах объемная доля полимера — температура, и позволяет понять причины, по которым в фазоинверсионных растворах имеет место диффузия в направлении против градиента концентрации. Золь 2 присутствует в том случае, если какой-нибудь фактор или содействует разделению на две фазы и (или) предотвращает рекомбинацию двух фаз в единую фазу. Целесообразно этому фактору дать название «несовместимость» и обсудить классификацию фазоинверсионных процессов с точки зрения различных причин несовместимости. Ниже рассмотрены четыре фазоинверсионных процесса: сухое формование, мокрое формование, термический процесс и формование со вспомогательным полимером.

7.2. СУХОЕ ФОРМОВАНИЕ

Сухое формование, при котором происходит полное испарение растворяющей системы, — наиболее старый и легкий для объяснения фазоинверсионный процесс. В качестве примера можно привести типичный отливочный раствор нитрата целлюлозы (рис. 7.2, *а*). Конечная толщина получающейся из него мембраны заметно меньше первоначальной толщины отливки из-за потерь растворителя и увеличения в результате этого концентрации полимера в единице объема. Однако наличие пустот обусловливает существенно бо́льшую толщину, чем толщина плотной мембраны, содержащей то же количество полимера

(рис. 7.2, *б*). В табл. 7.1 и на рис. 7.3 приведены данные о зависимости массы и толщины мембраны от продолжительности испарения. На основании этих данных можно представить себе следующие стадии образования мембран в процессе сухого формования.

1. Потеря летучих растворителей и инверсия прозрачного раствора в мутный двухфазный (золь 2) раствор. Кроме того, раствор может быть изначально мутным — типа золя 2. Легкость обработки и воспроизводимость увеличиваются, если раствор сначала находился в состоянии золя 1 или, по крайней мере, золя 2, которое более или менее удалено от точки начального гелеобразования. Таким образом, в большинстве случаев желательно составить рецептуру золя 1 так, чтобы он не претерпевал инверсии в золь 2 в течение некоторого времени после отливки.

2. Образование геля; оно сопровождается уменьшением коэффициента отражения отливочного раствора.

3. Усадка геля с синерезисом и без него. В случае безбарьерных мембран синерезис вызывает появление «выжатой» жидкости на поверхности раздела воздух — раствор, которое может иметь место на обеих поверхностях, если мембрана отлита на пористую подложку. В случае мембран, покрытых тонким барьерным слоем, на поверхности раздела воздух — раствор синерезис наблюдается со стороны пористой подложки или, если такая подложка отсутствует, он не встречается вообще. В таком случае сушка может быть медленным процессом, поскольку лимитируется диффузией паров, а не жидкости через барьерный слой (может быть, относительно непроницаемый).

Таблица 7.1. Зависимость массы отливочного раствора и толщины мембраны от продолжительности сушки [4]*

Продолжительность, мин	Масса раствора, г	Толщина мембраны, мкм	Продолжительность, мин	Масса раствора, г	Толщина мембраны, мкм
0	10,5	650	13,16	4,0	170
0,40	9,5	—	20,33	3,5	155
0,83	9,0	500	24,16	3,0	150
1,58	8,5	—	31,0	2,5	135
2,08	8,0	450	35,5	2,0	—
2,8	7,5	350**	43,0	1,75	125
4,0	7,0	300	47	1,50	—
5,16	6,5	280	54	1,25	115
6,67	6,0	250	74	1,25	115
8,25	5,5	220	130	0,99	—
10,50	5,0	200	900	0,82	100

* Условия: температура 21±1 °С, относительная влажность 62±2%. Состав исходного отливочного раствора (%): нитрат целлюлозы — 5; метилацетат — 54,2; этанол — 23,7; бутанол — 12,3; вода — 3,3 и глицерин — 1,5.
** От этой точки значения толщины относятся к гелю без учета толщины слоя выделившейся жидкости.

Рис. 7.4. Лиофилизованные мицеллы в возникающем барьерном слое ацетатцеллюлозной гиперфильтрационной мембраны, полученной сухим формованием (сканирующая электронная микроскопия) [6]

4. Опорожнение капилляров. В этот момент нерастворяющая жидкость, окруженная в значительной степени гелем, уходит, оставляя за собой пустые капилляры. По мере опорожнения капилляров мембрана приобретает непрозрачность, обычно с образованием прекрасных «снежных» узоров, которые постепенно заполняют объем мембраны до тех пор, пока она не станет полностью непрозрачной. Причиной непрозрачности является рассеяние света незаполненными пустотами микронных размеров. Те мембраны, которые содержат пустоты диаметром менее 0,5 мкм, могут быть опаловыми или прозрачными. Едва заметные различия в размерах пустот можно распознать по мутности сухих гелей после смачивания их водой.

5. Потеря остаточного нерастворителя (окончательная сушка). Окончательная сушка может занимать от 2 недель до 6 мес. в зависимости от таких факторов, как летучесть и концентрация остаточной жидкости в мембране после ее изготовления и температуры хранения. Мембрану можно принимать практически в сухих условиях, пропуская ее над нагретыми валками. В любом случае мембрану целесообразнее обрабатывать после полного высыхания, чтобы она не подвергалась сокращению и короблению.

Последовательность этих стадий устанавливается наблюдениями за природой гелевой сетки в мембране [1—5] и за возникновением мембраны в различных формирующихся фазах [6] (рис. 7.4)*. Предполагается, что многогранная ячеистая структура конечного мембранного геля представляет собой неподвижное и выровненное отражение предшествующего золя, который существовал в растворе, непосредственно предшествующем переходу золь → гель. По мере того как потери летучего растворителя увеличиваются, растворяющая способность раствора, т. е. его способность сохранять полимер в состоянии золя 1,

* Имеется в виду лиофильная сушка. — *Прим. ред.*

уменьшается. Если в растворе присутствуют только полимер и растворитель, то возможны по крайней мере три ситуации.

1. Разделение на две жидкие фазы не происходит до образования геля. Это обычно наблюдается в том случае, когда полимер и растворитель смешиваются неограниченно. Даже после образования геля растворитель продолжает действовать как пластификатор, что в сочетании с эффектом силы тяжести может приводить к коллапсу и уплотнению геля, давая в конечном счете плотную пленку.

2. Разделение фаз может иметь место до образования геля, если растворимость полимера в растворителе ограничена. Однако даже в этом случае остаточный растворитель может действовать как пластификатор, в результате чего могут получаться плотные или почти плотные пленки.

3. В тех случаях, когда взаимодействие П — П очень сильное, как, например, при испарении растворов найлона 6,6 в 90%-й муравьиной кислоте [7], образуется гель с прочными (возможно, кристаллическими) поперечными сшивками. Пористость такого геля сохраняется до полного испарения растворителя. После фазовой инверсии и до образования геля структура золя характеризуется дальним порядком. Любое нарушение этого порядка или зародышеобразование в золе, например, в результате быстрого перемешивания или даже тонкой фильтрации, приведет к образованию мембраны с более крупными порами по сравнению с теми, которые обычно получаются при гелеобразовании неразупорядоченного золя.

И внутри мицеллы, и в непрерывной фазе двухкомпонентной системы содержатся области, обедненные полимером, тогда как стенка мицеллы содержит области, богатые полимером (рис. 7.5). В последнем случае взаимодействие П — П преобладает над

Рис. 7.5. Модель структуры пластика, содержащего нерастворяющий пластификатор [8]

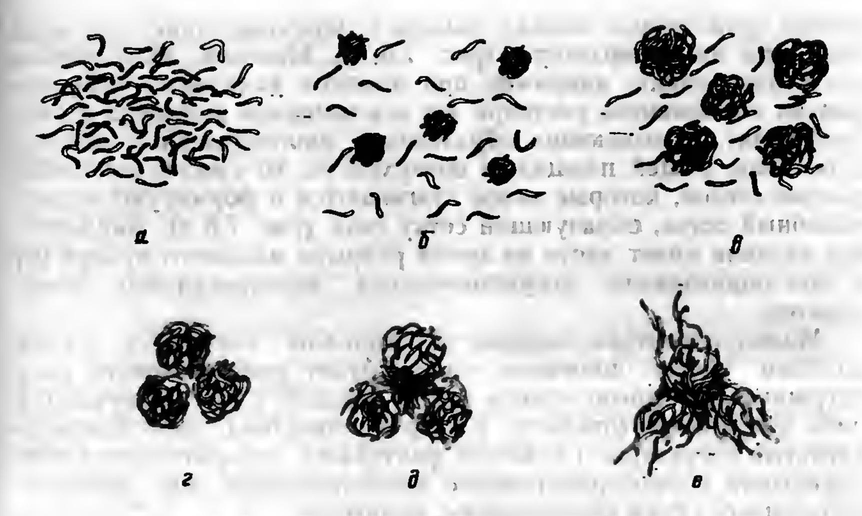


Рис. 7.6. Процесс формирования мембраны [4]

взаимодействиями П — Р. Однако большинство отливочных растворов для сухого формования включает три или более компонента: полимер, летучий растворитель и один или несколько порообразователей, относящихся к группе нерастворителей по характеру взаимодействия полимер — растворитель. Нерастворитель должен быть менее летучим, чем растворитель. На практике разница между температурами кипения растворителя и нерастворителя должна составлять не менее 30—40 °С. Если даже на коллоидном уровне золь 1 является гомогенным (рис. 7.6, *а*), то по мере испарения растворителя совместимость уменьшается. В конце концов, растворяющая способность остающейся растворяющей системы становится недостаточной для того, чтобы сохранять золь 1, и происходит инверсия в золь 2 (рис. 7.6, *б*). Большинство полимерных молекул распределяется вокруг образовавшихся мицелл так, что относительно небольшое их количество (возможно, 0,5%) остается диспергированным в жидкой маточной среде, содержащей мицеллы. Внутренняя часть мицеллы в этом случае состоит из жидкости с высокой концентрацией нерастворяющих компонентов отливочного раствора. В типичных процессах сухого формования основными причинами несовместимости, приводящими к фазовой инверсии, образованию геля и сохранению его пористости, несмотря на наличие сил, приводящих к коллапсу геля, являются присутствие нерастворителя в отливочном растворе и (или) значительные взаимодействия П — П. Поскольку потеря растворителя продолжается и после фазовой инверсии, сферические мицеллы приближаются друг к другу (рис. 7.6, *в*), окончательно вступая в контакт в начальной фазе образования геля (рис. 7.6, *г*). По мере того как сетка геля сжимается, мицеллы деформируются в многогранники, и полимерные молекулы диффундируют в

стенки граничащих мицелл, вызывая перемешивание молекул полимера на поверхности (рис. 7.6, *д*). Наконец, если стенки достаточно тонки, например при высоких начальных концентрациях компонентов раствора (за исключением полимера и растворителя), вызывающих образование многочисленных мицелл с большой общей площадью поверхности, то сжатие вызывает разрыв стенок, которые затем втягиваются и формируют чулкоподобный остов, образующий сетку геля (рис. 7.6, *е*). Аналогичное явление имеет место во время разрыва мыльного пузыря [9] и при образовании открытоячеистых полиуретановых пенопластов.

Может случиться, однако, что мицеллы покроются таким толстым слоем полимера, что он будет препятствовать (или сдерживать) разрыву стенок ячеек. В таком случае получаются либо смешанные (открыто- и закрытоячеистые), либо закрытоячеистые структуры. Главными факторами, которые определяют пористость и пространственные характеристики пор мембран, полученных сухим формованием, являются:

1) объемная концентрация полимера в золе 2, которая обратно пропорциональна пористости геля;

2) отношение объема нерастворителя к объему полимера в золе 2, которое прямо пропорционально пористости геля;

3) разница между точками кипения растворителя (-лей) и нерастворителя (-лей), которая пропорциональна пористости и размеру пор;

4) относительная влажность, которая пропорциональна пористости и размеру пор;

5) присутствие более чем одного полимера с неполной совместимостью, которое уменьшает пористость;

6) присутствие полимера с высокой *М*, которое влечет за собой увеличение пористости, так как возрастание *М* полимера уменьшает совместимость и, таким образом, приводит к более раннему образованию геля.

Поскольку при сухом формовании используют нерастворяющие порообразователи, то концентрация полимеров в растворе резко ограничена. Однако отливочный раствор должен быть достаточно вязким, чтобы его можно было перерабатывать в плоские листы, цилиндры или полые волокна. Эта дилемма решается использованием полимеров с высокой *М*, растворимость которых хотя и несколько меньше растворимости их низкомолекулярных аналогов, но вносит значительно больший вклад в вязкость раствора. Однако большинство доступных полимеров выпускают с низкими и средними молекулярными массами, поскольку они предназначаются для формования из расплава, в частности для литья под давлением. Поэтому, очевидно, для сухого формования необходимо получать специальные полимеры [10], а также использовать усилители вязкости (второй полимер [11, 12] или мелко измельченный коллоидный диоксид кремния) и отливать растворы при низких температурах.

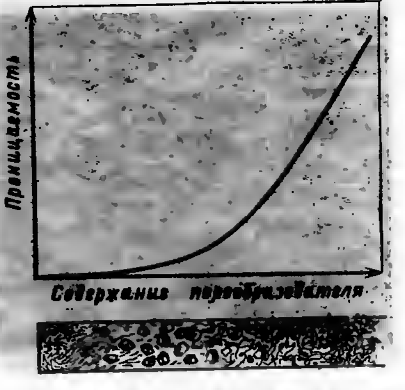


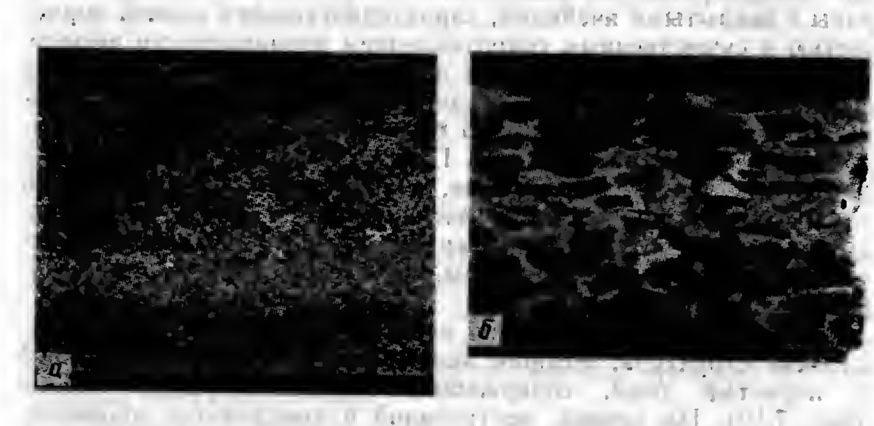
Рис. 7.7. Зависимость проницаемости и типа ячеек фазоинверсионных мембран от концентрации порообразователя

Суммарное воздействие изменения концентрации полимера и (или) нерастворителя в отливочном растворе на ячеистую структуру, пористость и, следовательно, проницаемость мембран, получаемых сухим формованием, схематически показано на рис. 7.7. В отсутствие нерастворяющего порообразователя или сильного взаимодействия П—П фазовой инверсии не происходит (золь 1 → гель) и образуются плотные мембраны или пленки с высоким сопротивлением проницаемости вещества. Их структура включает обособленный плотный барьерный слой. При низкой концентрации нерастворителя могут быть получены мембраны с закрытыми ячейками, характеризующиеся низкой пористостью и существенным сопротивлением проницаемости вещества (рис. 7.8). Однако толщина плотного барьерного слоя в них существенно меньше. При средних концентрациях нерастворителя образуются мембраны со смешанными (открытыми и закрытыми) ячейками (рис. 7.9). Плотный барьерный слой в этих мембранах значительно тоньше, и виден тонкий переходный слой, содержащий закрытые ячейки, плотность которого находится между плотностью барьерного слоя и плотностью пористой открытоячеистой структуры, находящейся в объеме мембраны.

При высокой концентрации нерастворителя образуется двухслойная структура, которая включает тонкий барьерный слой и пористый слой, содержащий только открытые ячейки (рис. 7.10). На кривой, построенной в координатах проницаемость — пористость, при концентрации, при которой смешанные (открыто-закрытые) ячейки уступают место открытым, наблюдается разрыв. По мере того как концентрация нерастворителя увеличивается выше точки разрыва, толщина барьера уменьшается, а проницаемость возрастает. В конце концов барьер становится настолько тонким, что его целостность в некоторых местах нарушается и становится видным пористый слой (рис. 7.11). Наконец, при очень высоких концентрациях нерастворителя плотный барьерный слой отсутствует вообще, а поверхность и внутренние области содержат только открытые ячейки с разрывами в стенках, т. е. получаются микрофильтрационные мембраны. По мере того как концентрация нерастворителя еще возрастает, размеры ячеек и пор еще больше увеличиваются; увеличивается и проницаемость. В конечном счете не сохраняется даже целостность пористого слоя (рис. 7.12).

Рис. 7.8. Микрофотография поперечного сечения ацетатцеллюлозной мембраны с закрытыми ячейками, полученной сухим формованием (сканирующая электронная микроскопия)

Рис. 7.9. Микрофотография поперечного сечения ацетатцеллюлозной мембраны с переходным слоем, полученной сухим формованием (сканирующая электронная микроскопия)



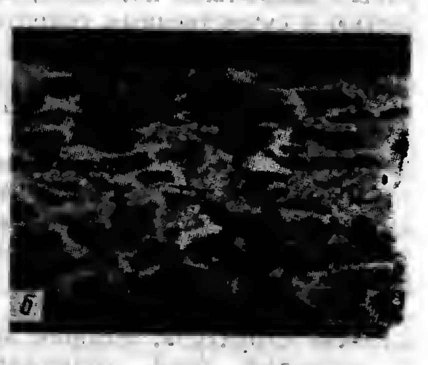


Рис. 7.10. Микрофотография поперечного сечения сухосформованной ацетатцеллюлозной мембраны с открытыми ячейками, полученной сухим формованием (сканирующая электронная микроскопия):

а — полное поперечное сечение; *б* — часть поперечного сечения в области поверхностного барьерного слоя

Если требуются мембраны с размером пор $d>5$ мкм, применяют другие способы формования.

Взаимосвязь между $\Delta T_{кип}$ ($T_{кип}$ нерастворителя — $T_{кип}$ растворителя) для двух растворителей — ацетона ($T_{кип}=56$ °С) и диоксолана ($T_{кип}=75$ °С) и количеством единого нерастворителя — изобутанола ($T_{кип}=110$ °С), требующимся для того, чтобы получить одинаковые мембраны с барьерным слоем (вывод об эквивалентности мембран сделан на основе их селективности и проницаемости), показана в табл. 7.2.

Рис. 7.11. Микрофотография поверхности барьерного слоя ацетатцеллюлозной мембраны с дефектами в барьерном слое, полученной сухим формованием (сканирующая электронная микроскопия)

Рис. 7.12. Микрофотография поперечного сечения ацетатцеллюлозной мембраны, полученной сухим формованием, с нарушением целостности пористого слоя [14]

И растворитель, и нерастворитель испаряются одновременно; следовательно, если критическое соотношение растворителя и нерастворителя достигается раньше, чем произойдет образование геля, то менее летучий растворитель требует более высокой начальной концентрации данного нерастворителя для того, чтобы достигнуть этого отношения при пористости, которая будет существовать при использовании более летучего растворителя. По той же причине концентрация нерастворителя в отливочном растворе, необходимая для достижения данной пористости, находится в обратной зависимости от его летучести.

Бйеррум и Манегольд [13] были среди первых, кто наблюдал влияние состава атмосферы над раствором, из которого испаряется растворитель, на структуру мембраны. Наличие высокой концентрации паров растворителя замедляет образование геля, тогда как высокие температуры и скорости движения воздуха ускоряют его образование. Образование барьерного слоя также ускоряется при высоких скоростях потока воздуха и высоких концентрациях полимера. Увеличение влажности воздуха ускоряет образование геля, которое, в свою очередь, увеличивает средний размер пор и проницаемость (табл. 7.3). Введение воды в отливочный раствор оказывает очень сильное воздействие в тех случаях, когда она играет роль нерастворителя (табл. 7.4). В гидрофобных золях вода выступает и как ускоритель образования геля, и как нерастворитель для увеличения размеров пустот в структуре геля. Это приписывается двум факторам: высокой степени несовместимости с сольватированным полимерным компонентом отливочного раствора и высокому поверхност-

Таблица 7.2. Эквивалентные концентрации нерастворителя в ацетоновом и диоксолановом растворах для сухого формования обратноосмотических мембран, полученных из смеси АЦ и ТМА соли 11-бромундеканоата АЦ

Растворитель	Точка кипения, °C	Температура кипения, °C	Концентрация нерастворителя, г ИБС/единица состава	Проницаемость*, мл/(см²·сут)	Солезадержание**, %
Ацетон	56	54	38	22,8	97,9
Диоксолан	75	35	54	22,4	97,8

* Общая концентрация полимера — 10% (масс.); состав полимерной смеси: 6 ч. АЦ (JLF=68) и 1 ч. ТМА соли 11-бромундеканоата АЦ, полученной из АЦ со СЗ=0,3; ИБС — изобутанол.
** Исходная смесь: 0,5%-ный раствор NaCl, давление — 2,76 МПа при 25±1 °C.

Таблица 7.3. Влияние относительной влажности на проницаемость и размер пор формируемых мембран [4]

Относительная влажность при 20 °C, %	Продолжительность фильтрации*, с	Средний диаметр пор, нм
80	25—40	600
60	40—60	500
40	60—80	400

* Фильтровали 500 мл H_2O через мембрану площадью 12,5 см² при 70 см рт. ст.

Таблица 7.4. Влияние содержания воды в отливочном растворе на размер пор и проницаемость коллодиевых мембран [4]

Концентрация H_2O в отливочном растворе, %	Продолжительность фильтрации*, с	Средний диаметр пор, нм	Вязкость отливочного раствора при 200 сПа·с
3,3	40	600	201,1
0,4	800	30	181,3
0,0 (следы)	4000	15	160,0

* Фильтровали 500 мл H_2O через мембрану площадью 12,5 см² при 0,9 кПа.

ному натяжению. Оба фактора служат причиной того, что вода выделяется из остатков раствора и образует зародыши относительно больших мицелл, которые затем дают крупнозернистые микрогели. Наличие микрогеля в мембранах из таких полимеров, как целлюлоза и полиамиды, обладающих некоторым сродством к воде, наделяет их важным свойством — мокро-сухой обратимостью [6]. Это происходит потому, что величина капиллярных сил, которые начинают проявлять себя при сушке, зависит от внутренней площади поверхности мембраны, которая, в свою очередь, определяется размерами ячейки. Микрогелевые мембраны имеют большие (диаметром 1—10 мкм) ячейки, что означает, что такие мембраны имеют относительно малую внутреннюю площадь поверхности, и, следовательно, их пористость

не будет уменьшаться во время сушки. Ультрагелевые мембраны имеют маленькие (диаметром ≈0,5 мкм) ячейки и, следовательно, большую внутреннюю площадь поверхности. Поэтому потеря пористости ультрагелями во время сушки является более вероятной, а мокро-сухая обратимость — менее вероятной. Поскольку для сухого формования применяют более разбавленные растворы и менее совместимые порообразователи, чем для мокрого, получение микрогелей в первом случае более вероятно, чем во втором. Однако имеется много исключений из этого правила, в ряде случаев мокрым формованием получают микрогели, а сухим — ультрагели.

7.3. МОКРОЕ ФОРМОВАНИЕ

Мокрое формование — процесс, в котором одновременно происходят испарение и диффузия, представляет собой вариант фазоинверсионного процесса, в котором вязкий полимерный раствор либо частично упаривается, после чего его помещают в ванну, где все, что удаляется из системы растворитель — порообразователь, заменяется на нерастворитель, либо сразу помещается в нерастворяющую гелеобразующую ванну для обмена растворяющей системы на нерастворитель. Конечные продукты процесса мокрого формования представляют собой водонабухшие мембраны, содержание воды в которых — эквивалент пористости в процессе сухого формования — является основным и решающим фактором их функциональных характеристик. Поэтому при рассмотрении процесса мокрого формования основное внимание будет уделено влиянию таких переменных, как состав отливочного раствора и параметры окружающей среды, с точки зрения их воздействия на содержание воды в мембране [14, 15].

Раствор для мокрого формования должен быть относительно вязким (≥10^4 мПа·с) в момент погружения в нерастворитель, для того чтобы он сохранял свою целостность на всем протяжении образования геля. Если раствор слишком текуч, то первичный гель будет разрушаться под действием массы нерастворителя и сил, вызванных различными потоками, начинающими проявлять себя во время погружения. Требование высокой вязкости и, следовательно, высокой концентрации полимера в большинстве случаев не согласуется с достижением высокой пористости в результате включения в раствор нерастворяющих порообразователей. Поэтому порообразователи, использующиеся в отливочных растворах для мокрого формования, выбирают из веществ, вызывающих набухание, — из области слабых растворителей спектра взаимодействий полимер — растворитель (см. гл. 5). Кроме того, наличие порообразователей в отливочном растворе до его погружения в нерастворяющую гелеобразующую ванну не является обязательным для каждого раствора в процессе мокрого формования. Во многих случаях, особенно при использовании нелетучего растворителя, обладающего силь-

Таблица 7.5. Влияние содержания воды в отливочном растворе на свойства мембран, сформованных мокрым способом [15]

Содержание воды, г/ед. состава	Содержание агента, вызывающего набухание*, г $ZnCl_2$/ед. состава	Характеристика мембраны	Толщина влажной, неотожженной мембраны, мм·10^2	Отношение массы влажной к массе сухой неотожженной мембраны	Скорость переноса**, мл/(см²·сут)		Солеудержание*, %
					деионизированной воды	0,6 M NaCl	
0	0	Хрупкая, непрозрачная (микрогель)	5,8	1,47	1	—	—
5	0	То же	6,4	1,77	1	—	—
10	0	»	7,1	1,99	1	—	—
15	0	»	8,0	2,35	1	—	—
0	5	Прозрачная (ультрагель)	8,7	2,53	24	16	90,3
5	5	Опалесцирующая (ультрагель)	9,0	2,79	34	22,8	97,2
10	5	Опалесцирующая (ультрагель)	9,2	2,85	72	48	98,5
15	5	Опалесцирующая, непрозрачная (ультрагель — микрогель)	9,6	2,92	136	82	96,2

* Состав агента: ацетата целлюлозы — 22,2; ацетона — 66,7 г.
** Скорость переноса воды и солеудержание измерены при 10,3 МПа для мембран, отожженных в течение 5 мин при 86 °С.

Таблица 7.6. Влияние агента, вызывающего набухание (этанола), на содержание воды в мембране на основе АЦ [16]

Состав растворителя, % (мол.)		Значения, рассчитанные для смешанных растворителей		Содержание воды в мембране, % (масс.)
этанол	ацетон	δ_p	δ_h	
20	80	4,99	4,23	50,7
30	70	4,93	4,69	50,3
40	60	4,86	5,20	53,4
46,6	53,4	4,83	5,47	61,2
50	40	4,79	5,75	65,8

ым сродством к нерастворителю гелеобразующей ванны, фазоинверсионная последовательность золь 1 → золь 2 → гель наблюдается просто при погружении в нерастворитель. В таких случаях двухкомпонентный раствор (полимер + растворитель) становится в действительности трехкомпонентным (полимер + + растворитель + нерастворяющий порообразователь) в результате диффузии нерастворителя вовнутрь, а растворителя — изнутри только что зарождающегося мембранного геля.

На действие сильного нерастворителя — воды — могут влиять другие компоненты отливочного раствора. Присутствие лиотропных солей приводит к агрегации молекул воды вокруг электрофильных катионов, что значительно изменяет ее свойства [14]. Результатом этого является изменение роли воды, которая из нерастворителя превращается в вызывающий набухание агент (табл. 7.5). Другие полярные нерастворители, такие как алифатические спирты, воздействуют во многом так же, как вода, за исключением того, что их нерастворяющая способность менее резко выражена. Роль воды над раствором и в растворе, заключающаяся в создании крупных нерегулярно построенных структур, будет обсуждена далее в этой главе.

Увеличение концентрации слабого нерастворяющего порообразователя этанола в отливочном растворе, содержащем АЦ и ацетон, приводит к увеличению пористости получающихся мембран (табл. 7.6, рис. 7.13). Благодаря великолепной растворимости некоторых целлюлозных полимеров их растворы могут быть исключением из правила, требующего для растворов, применяемых в мокром формовании, высокосовместимых порообразователей. По мере того как концентрация этанола увеличивается, значения δ_p уменьшаются слабо, а δ_h возрастает ощутимо, что приводит к смещению раствора ближе к точке начала образования геля, т. е. к периметру кривой, огибающей область растворимости. Поскольку можно предположить, что раствор с высокой концентрацией нерастворителя является раствором типа золя 2, близким к образованию геля, то его погружение в нерастворяющую ванну и последующее образование геля будет сопровождаться меньшим сжатием геля, чем в обычном случае, когда раствор после образования геля удаляется

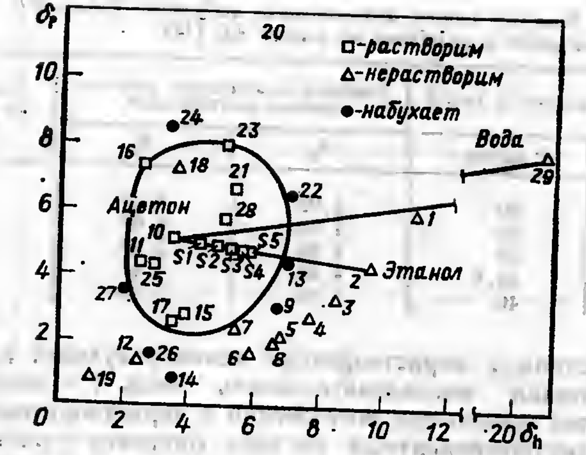


Рис. 7.13. **Диаграмма растворимости ацетата целлюлозы [16]:**
1 — метанол; *2* — этанол; *3* — пропанол; *4* — бутанол; *5* — пентанол-1; *6* — октанол-1; *7* — октанол-2; *8* — циклогексанол; *9* — бензиловый спирт; *10* — ацетон; *11* — этилметилкетон; *12* — диэтиловый эфир; *13* — целлозольв; *14* — диоксан; *15* — тетрагидрофуран; *16* — фурфурол; *17* — этилацетат; *18* — этилсульфат; *19* — толуол; *20* — формамид; *21* — N,N-диметилформамид; *22* — диэтилентриамин; *23* — диметилсульфоксид; *24* — акрилонитрил; *25* — пиридин; *26* — хлороформ; *27* — 1,2-дихлорэтан; *28* — уксусный ангидрид; *29* — вода

из области растворимости. В результате по мере увеличения концентрации порообразователя возрастают пористость и проницаемость. Поскольку порообразователь нерастворяющего типа, то совместимость раствора уменьшается с увеличением концентрации этанола. Это приводит в конце концов к увеличению диаметра мицелл в золе 2 и, следовательно, к значительно большей непрозрачности конечной мембраны. Заслуживает внимания тот факт, что только недостаточная $\Delta T_{кип}$, равная 23 °C в случае ацетона и этанола, препятствует использованию этого раствора в процессе сухого формования. Если в качестве порообразователя в сочетании с этанолом применялись бы такие растворители, как метилформиат ($T_{кип}=30$ °C) или пропиленоксид ($T_{кип}=35$ °C), то этот раствор мог бы использоваться как в мокром, так и сухом формовании. Если бы ацетон как растворитель использовался в сочетании с такими порообразователями, как пропан ($T_{кип}=97$ °C) или изобутанол ($T_{кип}=108$ °C), то все сказанное выше было бы справедливо и для этих случаев.

Данные о влиянии роста концентрации порообразователя растворяющего типа — формамида — на пористость, прозрачность и проницаемость АЦ мембран представлены в табл. 7.7. Во-первых, использование этого раствора в процессе сухого формования приводит к образованию плотной пленки. Поскольку и ацетон, и формамид являются растворителями, то потеря более летучего ацетона ведет к накоплению высококипящего растворителя — формамида, который пластифицирует высыхающий АЦ гель. Тот факт, что [η] возрастает, а мутность раствора

и мембраны уменьшается с увеличением концентрации формамида в ацетоформамидной растворяющей системе, наводит на мысль, что растворяющая способность системы тоже возрастает. Одновременное увеличение толщины, пористости и проницаемости приписывается способности формамида образовывать сильные водородные связи наряду с сильной сольватацией АЦ. Удаление растворителя из таких растворов происходит медленно, так как вода может ассоциировать с формамидом за счет водородных связей, что снижает ее роль как сильного нерастворителя. В итоге оказывается, что переход золь 2 → гель происходит при меньшей скорости, и в течение этого перехода агрегирующаяся масса содержит больше нерастворителя, чем это было бы в случае более внезапного перехода золь 2 → гель.

Температура гелеобразующей ванны также оказывает большое влияние на структуру и функцию ГФ мембран (табл. 7.8). Повышение температуры ускоряет начало образования геля, что, в свою очередь, приводит к увеличению размера пустот, степени набухания и проницаемости и уменьшению селективности.

Увеличение продолжительности испарения (сушки) до погружения в нерастворяющую среду вызывает уменьшение размеров ячеек и пористости и, следовательно, уменьшение проницаемости (табл. 7.9). Селективность сначала увеличивается, а затем уменьшается из-за некоторого набухания и переотверждения барьерного слоя, по мере того как концентрация растворителя в нерастворяющей ванне увеличивается.

Чем более высоким сродством обладает гелеобразующая среда к компонентам отливочного раствора, тем более постепенно будет происходить переход золь 2 → гель и тем большей будет пористость мембраны. Таким образом, образование геля раствора АЦ в метанольной ванне приводит к образованию мембраны с более высокой пористостью, чем в случае геля того же раствора в водной ванне. Метанол имеет большее сродство

Таблица 7.7. Свойства ацетатцеллюлозных золей и гелей [17]

Концентрация формамида, % (мол.)	Свойства золя*: при 25 °C	Свойства золя*: мутность при 546 мкм, 10^2	Свойства геля: мутность при 546 мкм, 10^{-1}	Свойства геля: толщина, мкм	Свойства геля: отношение массы влажного геля к массе сухого геля	Скорость транспорта воды, см/сут**
0	0,895	1,6	38,7	36	1,71	—
10	0,942	0,9	33,2	43	2,10	—
20	0,948	0,6	—	46	3,01	26
30	0,963	0,5	20,7	74	3,44	128
40	—	0,45	7,8	86	3,90	384
50	—	0,45	1,4	94	4,40	1320

* Состав: 15 г АЦ на 100 мл раствора.
** Питание: дистиллированная вода под давлением 4,12 МПа при 25 °C.

Таблица 7.8. Влияние температуры гелеобразующей ванны на свойства мокросформованных мембран [15]*

Температура гелеобразующей ванны, °C	Внешний вид мембраны	Характеристическая вязкость раствора АЦ в смеси ацетона с водой**	Толщина влажной, неотожженной мембраны, мм·10²	Отношение массы влажной к массе сухой неотожженной мембраны	Скорость транспорта воды***, мл/(см²·сут)		Солеудержание***, %
					деионизированной	0,6 M NaCl	
0	Опалесцирующая	0,985	9,2	2,85	84	50	98,6
10	Непрозрачная	0,940	14,0	3,80	83	50	97,1
25	»	0,05	22,8	5,80	90	58	90,1
40	»	0,745	31,0	6,98	118	74	81,1

* Состав отливочного раствора (г): ацетат целлюлозы — 22,2; ацетон — 66,7; вода — 10,0; $ZnCl_2$ — 5,0.
** Состав смеси ацетон : вода = 66,7 : 100; характеристические вязкости измерены при соответствующих температурах гелеобразующих ванн.
*** Скорость транспорта воды и солеудержание измерены при давлении питания 10,3 МПа для мембран, отожженных в течение 5 мин при 86 °C.

Таблица 7.9. Влияние продолжительности сушки на свойства мембран, сформованных мокрым способом [15]*

Продолжительность сушки**, мин	Характеристика мембраны	Толщина влажной неотожженной мембраны, мм·10²	Отношение массы влажной к массе сухой неотожженной мембраны	Скорость транспорта воды***, мл/(см²·сут)		Солеудержание, %
				деионизированной	0,6 M NaCl	
1	Непрозрачная, опалесцирующая (микрогель, внедренный в ультрагель)	13,9	2,88	116	72	98,0
3	Опалесцирующая (ультрагель)	12,2	2,98	84	50	98,6
5	То же	10,2	2,65	86	54	98,8
10	Опалесцирующая, прозрачная (ультрагель)	8,5	2,41	80	50	96,3
20	Прозрачная (ультрагель)	5,8	1,75	72	50	75,1
30	То же	5,3	1,60	50	36	71,5

* Состав отливочного раствора: ацетата целлюлозы — 22,2; ацетона — 66,7; воды — 10,0; $ZnCl_2$ — 5,0 г.
** Продолжительность сушки — интервал между отливкой при — 11 °C и погружением в гелеобразующую ванну при 0 °C.
*** Скорость транспорта воды и солеудержание измерены при давлении питания 10,3 МПа для мембран, отожженных в течение 5 мин при 86 °C.

к АЦ, чем вода, а вода является более сильным нерастворителем для АЦ, чем метанол. Поскольку погружение отливочного раствора в сильный нерастворитель, такой как вода, приводит к получению мембран с барьерным слоем, то для получения безбарьерных мембран целесообразно погружать отливочный раствор в раствор нерастворителя, содержащий какой-нибудь растворитель. Подобным образом можно удалить с уже полученной мембраны поверхностный барьерный слой. Для этого надо погрузить мембрану в раствор, содержащий нерастворитель и растворитель.

Близким к рассмотренному процессу является осветление, используемое для коллапса непрозрачной микропористой электрофорезной мембраны в прозрачную плотную пленку таким образом, что электрофорезограмма может быть снята на оптическом денситометре без изменения пространственных соотношений между различными протеиновыми фракциями. В данном случае процесс прямо противоположен процессу сухого формования. Вместо летучего растворителя и нелетучего нерастворителя для постепенного уменьшения совместимости применяют летучий нерастворитель и нелетучий растворитель для постепенного увеличения сродства осветляющего раствора к мембранному полимеру в процессе сушки. Остальное делает сила тяжести — смягченный, но неповрежденный гель медленно коллапсирует.

Структура, которая возникает непосредственно после перехода золь 2 → гель в процессе сухого формования, известна как первичный гель. Он редко используется самостоятельно, поскольку обычно интерес представляет только окончательно затвердевшая в процессе продолжающегося испарения (±синерезис) и сушки мембрана — вторичный гель. Однако для мокрого формования характерно иное. В данном процессе после образования геля из вязкого раствора в процессе погружения и выделения растворяющей системы конечной целью является получение первичной гелевой мембраны, устойчивой в течение неопределенного периода времени.

Как и в случае сухого формования, структура первичного геля хорошо регулируется условиями процесса и, особенно, переменными параметрами отливочного раствора, благодаря чему свобода в выборе окончательной структуры и эксплуатационных характеристик мокросформованных фазоинверсионных мембран оказывается больше, чем это удается сделать модификацией первичного геля во вторичный. Так как свойства первичного геля определяют в значительной степени свойства вторичного, первичный гель должен рассматриваться как более важная структура при обсуждении влияния производственных параметров, например состава отливочного раствора, на эксплуатационные характеристики мембраны. Как только первичный гель образовался, он в принципе может быть использован самостоятельно (в частности, для процессов с применением невысокого

давления) или подвергнут различным физическим и (или) химическим модификациям для превращения его во вторичный гель, который может быть более пригоден для какого-либо конкретного использования.

К физической модификации структуры первичного геля прибегают для уменьшения или увеличения пористости (степени набухания, объема пустот, содержания воды и т. д.), размера пор, проницаемости и селективности. Для увеличения пористости может быть использована методика получения пористых мембран из плотных пленок. В этом случае методика Брауна [18] (см. гл. 8) состоит в том, что уже пористый первичный гель помещают в среду, вызывающую набухание. Для фиксации вторичного геля в набухшем состоянии среду, вызвавшую набухание, либо заменяют нерастворителем (существенна смешиваемость нерастворителя с агентом, вызывающим набухание), либо подвергают испарению.

Поскольку в этом случае прибавляется еще один этап к производственному процессу и усложняет его из-за необходимости выщелачивания из первичного геля низкомолекулярного полимера средой, вызывающей набухание, то обычно просто изменяют рецептуру отливочного раствора с целью получения первичного геля с изначально высоким объемом пустот. Однако некоторые органические растворы, которые взаимодействуют с мембраной и вызывают ее набухание, изменяют начальные характеристики пор и проницаемость. Поэтому более важными с практической точки зрения являются физические методы изменения структуры геля, направленные на уменьшение пористости, в частности отжиг, сдавливание, усадка в растворителе.

Отжиг пористой мембраны (особенно такой, которая содержит нерастворитель, способный действовать в некоторой степени как пластификатор) приводит к уменьшению объема пустот и проницаемости и, поскольку размер пор обычно тоже уменьшается, — к увеличению селективности. Это объясняется тем, что тепловая энергия вызывает поступательное движение макромолекул, в результате чего полярные группы на тех же и (или) соседних молекулах могут сблизиться настолько, что образуют фактически сшивки за счет диполь-дипольных взаимодействий. Эти сшивки стремятся уменьшить подвижность цепей; в нерастворяющей среде их возникновение необратимо из-за неспособности нерастворителя сольватировать и, следовательно, внедряться между полярными группами.

Отжиг сопровождается непрерывным изменением одних свойств и скачкообразным — других. Непрерывно уменьшается содержание воды и объем пустот с повышением температуры (рис. 7.14). Во время отжига содержание воды в первичном геле уменьшается из-за образования поперечных сшивок, уменьшения числа водородных связей и размеров кластеров самой воды. Примером скачкообразного изменения может служить резкое увеличение селективности (солеудержания)*, которое наблюда-

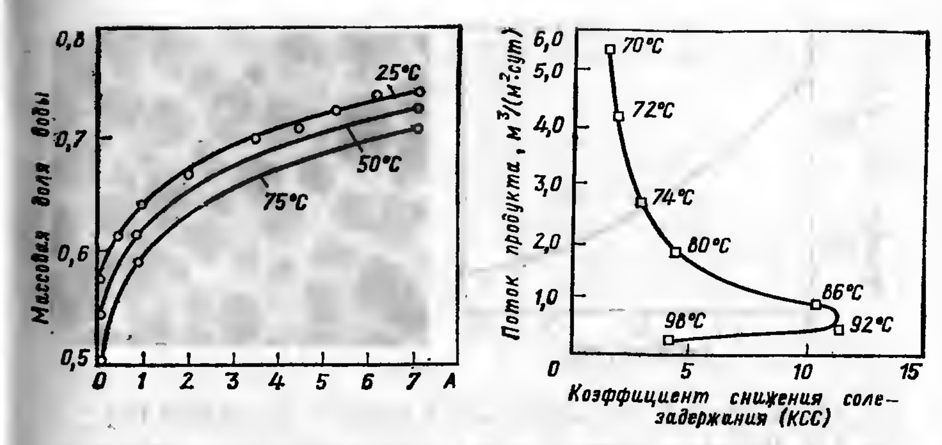


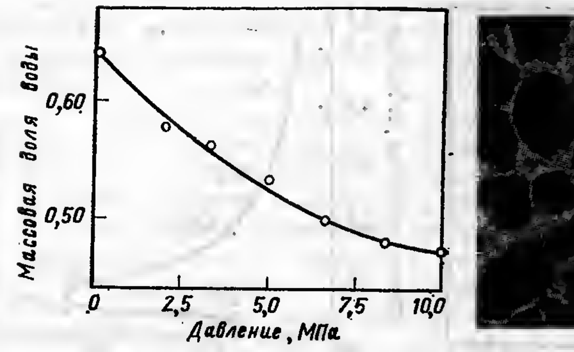
Рис. 7.14. Зависимость содержания воды в мембране от температуры (*A* — количество перхлората магния в г на 22,2 г ацетата целлюлозы) [15]

Рис. 7.15. Зависимость проницаемости и селективности мембран Лоэба — Соурираджана от температуры отжига (давление — 4,14 МПа, концентрация NaCl в питающем растворе — 5 г/л, скорость потока — 0,92 л/с)

ется при нагревании ацетатцеллюлозных мембран выше 68,6 °С, т. е. выше температуры перехода в стеклообразное состояние (рис. 7.15). В действительности не один, а два скачка наблюдаются на графике зависимости селективности от температуры отжига для ацетатцеллюлозных обессоливающих мембран: первый свидетельствует об увеличении, а второй — об уменьшении селективности. Первое может быть приписано достижению критического межцепного интервала или диаметра пор, тогда как второе может быть связано с нарушением однородности этих интервалов.

В то время как нагревание вызывает усадку в трех направлениях, приложение давления обусловливает возникновение усадки в основном в одном направлении, а именно в направлении, перпендикулярном поверхности. В усадке пористых материалов под давлением могут быть выделены две стадии (рис. 7.16): 1) быстрая потеря объема пустот пористой подструктурой при относительно низких давлениях; 2) более медленная, постепенная потеря объема пустот относительно плотным барьерным слоем. Поскольку структура поверхностного барьерного слоя близка к структуре объема полимера, следует ожидать, что для значительного уплотнения этого слоя потребуются давления, превышающие предел текучести полимера при сжатии.

* Автор для обозначения одного и того же понятия использует три различных термина: селективность, солеудержание, солезадержание. Это связано, по-видимому, с цитированием различных источников. В отечественной литературе обычно употребляется термин «селективность». — *Прим. ред.*



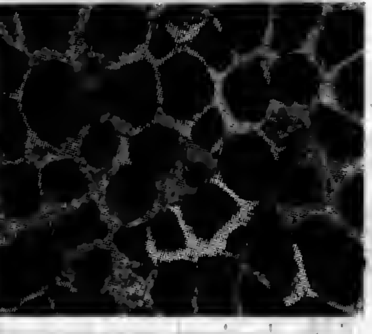


Рис. 7.16. Зависимость содержания воды в мембране от давления [15]

Рис. 7.17. Микрофотография поперечного сечения мембраны со сферическими ячейками, полученной термическим процессом [19]

7.4. ТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Термический процесс [19] применим к тем полимерам, для которых другие фазоинверсионные процессы недоступны из-за их слишком малой растворимости. По существу в термическом процессе используют латентный растворитель, т. е. вещество, являющееся растворителем только при повышенных (≈220 °C) температурах, и тепловую энергию для получения золя 1, который при охлаждении инвертируется в золь 2 и при дальнейшем охлаждении — в гель. Причиной несовместимости, вызывающей появление золя 2, является потеря растворяющей способности при отводе тепла. В качестве латентных растворителей могут использоваться и жидкие, и твердые вещества. Однако если применяется твердое вещество, то оно должно быть жидким при температуре, при которой появляется золь 2. Поскольку латентные растворители представляют собой нелетучие вещества, они удаляются из конечного геля экстракцией жидкостью, которая является растворителем для латентного растворителя и нерастворителем для полимера.

Хотя термический процесс наиболее универсальный из всех фазоинверсионных процессов, поскольку он может быть использован для широкого круга как полярных, так и неполярных полимеров, мембраны таким способом получают главным образом из полиолефинов, в частности из полипропилена. В качестве латентных растворителей может использоваться большое число веществ (табл. 7.10). Они обычно содержат одну или две углеводородные цепи, оканчивающихся полярными гидрофильными группами. Следовательно, они проявляют поверхностную активность, которая может объяснить их способность к образованию эмульсионных мицелл золя 2 при повышенных температурах. Одним из таких растворителей, получивших широкое применение, является жирный N-диэтаноламин (ЖДЭА).

Термический процесс имеет ряд уникальных особенностей. Так, ячейки в конечной гелевой фракции имеют сферическую форму, Известно, что сферическую форму имеют мицеллы всех фазоинверсионных мембран, но только в момент образования золя 2 в растворах при термическом процессе сферическая форма мицелл сохраняется в конечной открытоячеистой структуре геля (рис. 7.17). Диаметр ячеек составляет 1—10 мкм, а отверстия или поры между ними имеют диаметр от 0,1 до 1 мкм с узким распределением пор по размерам. Мицеллы золя 2 мембран, полученных сухим и мокрым формованием, деформируются в многогранники и выравниваются в процессе их окончательного формирования Кроме того, только с помощью термического процесса могут быть получены изотропные мембраны большой толщины. Анизотропность мембран, получаемых мокрым и сухим формованием, увеличивается с ростом их толщины. Это уникальное свойство гелей термического процесса делает их подходящими для использования в качестве контейнеров для управляемого выделения веществ, в котором гели могут быть охлаждены, размолоты, экстрагированы и наполнены, например, летучими репеллентами.

Если раствор охлаждается медленно (8—1350 °C/мин), то появляются мицеллы золя 2. Однако если охлаждение слишком быстрое (⩾2000 °C/мин), то на фотографии, полученной при помощи сканирующего электронного микроскопа, можно увидеть непрерывную «кружевную» непористую полимерную сетку (рис. 7.18). Эта сетка представляет собой охлажденную структуру золя 1, которая по кинетическим причинам неспособна принять конфигурацию золя 2, прежде чем станет неподвижной.

Если раствор охлаждается в процессе отливки на металлическую ленту, то нижняя поверхность, т. е. сторона, обращенная к ленте, будет покрываться поверхностным барьерным слоем.

Таблица 7.10. Полимеры и латентные растворители для термического формования мембран [19]

Полимер*	Латентный растворитель	Температура экструзии, °С
ПЭНП	Насыщенные длинноцепные спирты	—
ПЭВП	ЖДЭА	250
ПП	»	210
ПС	ЖДЭА, дихлорбензол	200
ПВХ	*транс*-Стильбен	190
СББ	ЖДЭА	195
ЭАК	»	190
Норил (ПФО/ПС)	»	250
АБС	Додеканол-1	200
ПММА	Бутандиол-1,4, лауриновая кислота	210
Найлон 11	Сульфолан	198
ПК	Метанол	—

* Общепринятые условные обозначения.

Рис. 7.18. Микрофотография быстро охлажденного (2000 °С/мин) полипропилена с пористостью 75% [19]

Это прямо противоположно тому, что обычно происходит в процессах мокрого и сухого формования. Толщина барьерного слоя приблизительно равна толщине стенки отдельной ячейки; он может быть либо цельным (абсолютно непористым), либо нецельным (некоторая пористость), что зависит от условий его формирования. Наличие непрерывного барьерного слоя желательно, если мембрану предстоит использовать для газоразделения, ГФ, УФ и т. д. С другой стороны, если барьерный слой нежелателен, то он может быть удален непродолжительной обработкой мембраны подходящим растворителем, таким как гексан, в случае полипропилена.

Латентный растворитель удаляется из мембранного геля после того, как его прочность оказывается достаточной для дальнейшей обработки. Типичные выщелачивающие агенты — это летучие жидкости, такие как изопропанол, метилэтилкетон, тетрагидрофуран, этанол и гептан.

7.5. ФАЗОИНВЕРСИОННЫЙ ПРОЦЕСС СО ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ ПОЛИМЕРОМ

В фазоинверсионном процессе с использованием вспомогательного полимера (ФИВП) применяют растворы, содержащие растворитель и два физически совместимых полимера для формирования плотной пленки с морфологией взаимопроникающей полимерной сетки (ВПС). После полного (сухой ФИВП процесс) или частичного (мокрый ФИВП процесс) испарения растворителя пленку погружают в жидкость, обычно воду, которая является растворителем для одного из полимеров и нерастворителем — для другого. Нерастворимая сетка, остающаяся после выщелачивания, представляет собой безбарьерную микропористую мембрану. Полимер, который выщелачивают, играет роль нерастворяющего порообразователя, хотя и имеет более высокую молекулярную массу, чем обычно. С его помощью мембранный полимер принимает структуру мицелл золя 2 до

образования геля. На практике для ФИВП смесей требуется физическая, но не с единой T_c, совместимость. При слишком хорошей совместимости предположительно образуется структура золя 1, представляющая собой гель, не принявший необходимую конфигурацию золя 2.

ФИВП мембраны — это обычно безбарьерные, изотропные, с узким распределением пор по размерам мембраны с промежуточной пористостью (≈50%), характеризующиеся хорошими или даже отличными механическими свойствами. При выборе мембранного и выщелачиваемого полимеров для ФИВП процессов следует руководствоваться правилами совместимости полимерных смесей, что, к сожалению, в настоящее время означает необходимость делать выбор в значительной степени эмпирически.

Мембраны, полученные в процессе ФИВП, могут быть использованы в качестве микропористых подложек для тонкопленочных композитов. Это особенно привлекательно в методе обратной последовательности (ОП) для формирования тонкопленочных композитов, свободных от дефектов (см. разд. 7.7), где тонкая пленка может осаждаться до выщелачивания вспомогательного полимера, тем самым обеспечивая создание плотной непроницаемой поверхности, являющейся идеальной для покрытия. После осаждения и (или) отверждения подложечный слой композитной мембраны может быть сделан пористым с помощью выщелачивания.

7.6. НЕГОМОГЕННОСТЬ МЕМБРАН ПО ТОЛЩИНЕ

До 1960 г. были известны только изотропные или слабоанизотропные фазоинверсионные мембраны. В настоящее время широкое применение получили два типа мембран, негомогенных по толщине: анизотропные и мембраны, поверхность которых покрыта барьерным слоем. Покрытой поверхностным барьерным слоем, или асимметричной, является структура, в которой тонкий (0,1—0,25 мкм) плотный поверхностный слой связывается в единое целое последовательно с толстым (≈100 мкм) пористым слоем. Поверхностный барьерный слой определяет и проницаемость, и селективность мембраны, тогда как пористый выполняет в основном роль подложки для поверхностного слоя.

Первая асимметричная мембрана, полученная мокрым формованием из ацетата целлюлозы Лоэбом и Соурираджаном [20] в 1960 г. для обессоливания гиперфильтрацией, считалась предвестником наступления золотого века мембранологии. В этой мембране (мембране с цельносформированным поверхностным барьерным слоем) барьерный слой и расположенный под ним пористый слой состоят из одного и того же материала. Различие в плотности между двумя слоями является результатом действия межфазных сил, а также того, что потеря растворителя происходит быстрее на границе раздела воздух — растворитель

Рис. 7.19. Верхняя кромка поперечного сечения полиамидогидразидной гелевой мембраны с поверхностным барьерным слоем [22]

и растворитель — нерастворяющая ванна, чем из объема раствора. Некоторые загадки барьерного слоя дискутируются в настоящее время. Ранними методами электронной микроскопии не были обнаружены какие-либо специфические особенности микроструктуры, из чего был сделан вывод о том, что барьерный слой находится в аморфном стеклообразном состоянии, подобно состоянию объема пленки, отлитой из раствора. Как мы увидим, это заключение только частично верно. Шульц и Асунмаа [21] обнаружили наличие сферических (диаметром ≈200 Å) мицелл в барьерных слоях ацетатцеллюлозных мембран, протравленных ионами аргона. Подобные мицеллы впоследствии были обнаружены Кестингом [6] в барьерных слоях сухосформированных мембран из ацетата целлюлозы. Пейнар и др. [22] затем обнаружили, что мицеллярная морфология является общей для асимметричных мембран не только из ацетата целлюлозы, но и из полиамидогидразидов и полиамидов. Ниже выводы классического исследования Пейнара и др. будут обсуждены более обстоятельно.

Поверхностная структура, как показано на рис. 7.19, полиамидогидразидной мембраны формируется из близко расположенных монослойных мицелл диаметром от 400 до 800 Å. Основа (т. е. структура, расположенная непосредственно под барьерным слоем, или структура самого верхнего слоя мицелл) состоит из одинаковых, случайно ориентированных сферических единиц и пустот между сферами диаметром от 75 до 100 Å. В поверхностном слое эти структурные единицы сжимаются и искривляются так, что остается небольшое число пустот. Барьерный слой представляет собой, таким образом, плотную форму той же «мицеллярной» структуры, которая образует объем мембраны.

При разрушении барьерный слой часто отделяется от объема. Из рис. 7.19 видно, что трещина между поверхностью и объемом заметнее, чем между мицеллами поверхности. На рис. 7.20 показана часть поверхностного слоя, свободная от подложки.

Рис. 7.20. Поверхностный барьерный слой полиамидогидразидной мембраны [22]

Зернистая поверхность на этой микрографии представляет собой разрушающую поверхность воды, окружающей мембранный гель. Барьерный слой отделился от подложки во время разрушения и прилип к водному «куполу». Тот факт, что поверхностный слой может отделяться, свидетельствует о плохом слиянии мицелл непосредственно ниже поверхности. Плохое слияние мицелл характерно и для подложки, форма который приближается к сферической.

В процессе сушки покрытой барьерным слоем гелевой мембраны под действием сил поверхностного натяжения мицеллы сливаются точно так же, как это происходит при нанесении слоя латексной краски. На рис. 7.21 показана поверхность разрушения высушенной полиамидогидразидной гелевой мембраны — слипание мицелл с образованием гомогенной объемной фазы очевидно.

Мицеллярная структура покрытых барьерным слоем мембран, имеющих поверхностный монослой, общая для различных мембран: полиамидные (рис. 7.22) и ацетатцеллюлозные (рис. 7.23) гелевые мембраны имеют ту же структуру, что и высушенные вымораживанием полиамидогидразидные мембраны (рис. 7.24). Сушка вымораживанием, при которой отсутствуют силы поверхностного натяжения, очевидно, позволяет мицеллярной структуре сохраниться и в сухом состоянии.

Морфология тесно упакованных мицелл поверхностного слоя подтверждает гипотезы, предполагающие проникание вещества

Рис. 7.21. Дефектная поверхность высушенной на воздухе полиамидогидразидной мембраны [22]

Рис. 7.22. Структура барьерного слоя полиамидной мембраны с поверхностным барьерным слоем [22]

через свободный объем (динамические поры), а не через статические поры. Кажется резонным, что наибольшая проницаемость наблюдается через аномально высокий свободный объем в зонах между мицеллами, где деформированные сферы недостаточно слились. Заметим, однако, что эти межмицеллярные области могут рассматриваться как статические поры в модели Соурираджана [23].

Свободные пространства в поверхности, которые недостаточно упорядочиваются, такие как щель, видимая справа на рис. 7.20, и центральная область на рис. 7.23, представляют собой дефекты, встречающиеся слишком редко, чтобы оказывать значительное влияние на морфологию. Эти статические поры обычно пропускают соль. Подложка оказывает сравнительно небольшое сопротивление потоку, так как вода может проходить между сферами через щели размером 100 Å.

Оказалось, что мицеллярные структуры, которые обнаруживаются в мембранах, наследуют структуру мембранного отливочного раствора (по крайней мере, для полиамидогидразидов); отметим, что термин «мицеллы золя 2» используется и в данном случае. Они присутствуют в каждой фазоинверсионной мембране, даже в той, которая не имеет барьерного слоя. В отливочном растворе обнаруживаются не только те же мицеллярные структуры, что и в объеме (рис. 7.25), но и мицеллы из поверхност-

Рис. 7.23. Структура барьерного слоя ацетатцеллюлозной мембраны [22]

Рис. 7.24. Структура барьерного слоя полиамидогидразидной мембраны, высушенной вымораживанием [22]

ного слоя, что обусловлено влиянием поверхностного натяжения. На рис. 7.26 показан профиль разлома поверхности раздела воздух — жидкость раствора полиамидогидразида в диметилацетамиде, использованного для отливки мембраны. Профиль разлома представлен под углом 45° так, что на одной стороне фотографии видна поверхность разлома, а на другой — часть воздушной границы. Видно, что поверхность раздела, обращенная к воздуху, не имеет структуры, возможно, из-за влияния поверхностного натяжения на раствор. Мицеллы просматриваются там, где разлом вызван механическими различиями между мицеллами и растворителем. Мицеллярная структура на поверхности сухосформированной покрытой барьерным слоем мембраны, например высушенной вымораживанием гелевой мембраны из полиамидогидразида, видна неотчетливо. При необходимости мицеллярная структура может быть выявлена непродолжительным окислительным травлением поверхности.

Кажущееся исчезновение структуры было также отмечено Шульцем и Асунмаа [21] и Кестингом [6], которые применили травление поверхности ионами аргона для того, чтобы наблюдать мицеллярную структуру в барьерных слоях мокро- и сухосформированных АЦ мембран.

Непродолжительного периода между формированием воздушной границы раздела фаз и вымораживанием раствора в жесткое стекло (≈60 с при 25 °C) явно достаточно для того, чтобы получить механически целостный поверхностный слой.

Рис. 7.25. Дефекты поверхности полиамидогидразидной мембраны, полученной отливкой раствора [22]

Рис. 7.26. Граница раздела воздух — отливочный раствор полиамидогидразидной мембраны [22]

Это иллюстрирует рис. 7.27, из которого можно видеть, что часть поверхностного слоя легко отделяется при разрыве.

Быстрое появление поверхностного монослоя после отливки еще раз подчеркивает важную роль воздушной экспозиции до «образования геля», которая в значительной степени определяет свойство мембраны.

Таким образом, видно, что структура «покрытой барьерным слоем» мембраны имеет отношение к структуре свежеотлитого полимерного раствора. Оказалось, что для получения мембраны большой производительности необходимо сохранить структуру раствора в твердой фазе. Перенесение морфологии раствора на мембрану характерно для мембран, «покрытых барьерным слоем», впервые описанных Лоэбом и Соурираджаном. С этой точки зрения легко дифференцировать мембраны, которые давали наибольшие обратноосмотические потоки, и мембраны, у которых тонкий плотный слой имел морфологию твердого тела.

Вопрос о том, существуют ли мицеллы в отливочном растворе при комнатной температуре или образуются во время быстрого охлаждения до стеклообразного состояния, требует разъяснения. В последнем случае следует считать, что при охлаждении происходят изменения, аналогичные наблюдаемым при образовании геля, и в обсуждении, приведенном выше, следовало бы ссылаться на ориентацию в растворе, в результате которой возникают мицеллярные структуры при охлаждении.

Рис. 7.27. Поверхностный барьерный слой полиамидогидразидного отливочного раствора между воздухом и раствором [22]

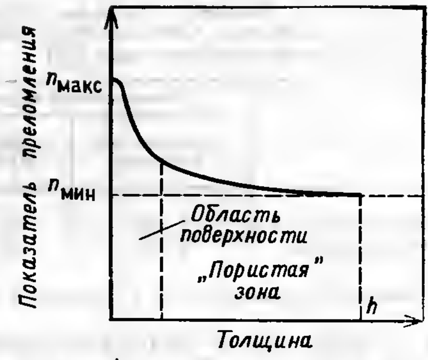


Рис. 7.28. Зависимость показателя преломления от толщины ацетатцеллюлозной мембраны Лоэба — Соурираджана [25]

Однако постоянство размеров мицелл при различных скоростях охлаждения раствора наводит на мысль о существовании мицелл до охлаждения.

Непосредственно под барьерным слоем асимметричных мембран находится подложка [22] или переходный слой [24] с плотностью, средней между плотностью барьерного и пористого слоев. Он состоит из мицелл, менее плотно упакованных, чем в барьерном слое, и включает как закрытые ячейки, так и смешанные (открыто-закрытые). Глубина и структура переходного слоя мембран, полученных в процессе мокрого формования, зависят от различных параметров и не являются постоянными. Хотя мицеллы обычно обнаруживаются в мембранах, полученных мокрым формованием с применением концентрированных растворов, они встречаются также в мембранах, полученных сухим формованием с использованием более разбавленных отливочных растворов, но только в особых условиях. Трюдель и Николас [25] с использованием светоотражения, дифференциальной рефрактометрии и денсиометрии нашли, что барьерный слой содержит 38% (масс.) воды, тогда как в пористом слое она содержится в количестве 61,8%, причем содержание воды равномерно увеличивается от поверхности вовнутрь достаточно быстро в поверхностной области и более медленно — в более глубоких областях (рис. 7.28). При этом переходный слой составляет 19 мкм (общая толщина мембраны 140 мкм). Содержание воды в большей степени уменьшается в барьерном, чем в пористом слое (табл. 7.11). Отжиг мембраны приводит к возрастанию асимметричности.

Из описанных выше результатов исследований можно сделать вывод о том, что в гиперфильтрационных мембранах с цельносформированным поверхностным барьерным слоем последний состоит из мицелл типа золя 2 и что его структура отличается от структуры пленок, отлитых из раствора. Такая структура является результатом прямого обращения золя 1 (молекулярной дисперсии макромолекул) в гель без промежуточной стадии — образования мицелл золя 2. Таким образом, в барьерном слое асимметричных* гиперфильтрационных мемб-

* Здесь и далее под термином «асимметричная мембрана» будут подразумеваться мембраны с цельносформированным поверхностным барьерным слоем в отличие от тонкопленочных композитов, которые являются мембранами с отдельно сформированным барьерным слоем, хотя термин «асимметричность» применим в общем случае и к ним. — *Прим. ред.*

Таблица 7.11. Влияние отжига на показатель преломления и водосодержание поверхностного барьера и подструктуры мембран лоэб-соурираджановского типа [25]

Мембрана	Поверхностный барьер		Подструктура	
	показатель преломления	содержание H_2O, %	показатель преломления	содержание H_2O, %
Неотожженная	1,409	46	1,3799	63
Отожженая*	1,420	38,6	1,3823	61,8

* Мембрана отожжена при 80 °С в течение 5 мин.

ран присутствует надмолекулярная структура весьма специфической природы. Такой структуры не обнаружено ни в специально полученных тонких пленках типа использованных Кришнамурти и Мак-Интайром [26] для имитации барьерного слоя, ни в толстых плотных пленках, использованных Лонсдейлом [27] для определения «истинного» солеудержания различных мембранных полимеров. Результаты рентгеиографических исследований Кришнамурти и Мак-Интайра ультратонких пленок и Мороу и Зауэра [28] толстых отлитых из раствора плеиок с помощью дифференциальиой скаиирующей калориметрии приводились раиее [29] как доказательство существоваиия кристалличиости в барьерном слое асимметричиых мембраи. Однако сегодняшние представления о структуре барьерного слоя позволяют заключить, что в этих двух исследоваииях были изучены иные явлеиия, касающиеся структур, ие входящих в состав поверхиостиых барьериых слоев асимметричиых мембраи. Более того, иекоторые дополиительиые факты свидетельствуют против существоваиия кристаллического порядка в поверхиостиых барьериых слоях ГФ мембраи, а имеиио:

1) известно, что тонкоплеиочиые поликоидеисациоиные полимеры, способ получения которых гарантирует отсутствие кристалличности, функционируют в качестве ГФ мембран;

2) Рихтер и Хоэн [30] намеренно создавали свои ароматические полиамиды аморфными, но, несмотря на это, они высокоселективны;

3) триметиламмониевые соли 11-бромундеканоата АЦ и сами по себе, и в смеси с АЦ [31] дают асимметричные мембраны с наивысшей селективностью в ряду кватернизированных ω-галоэфиров с различной длиной цепи.

Известно, что поскольку включение длинной алифатической цепи в целлюлозу (табл. 7.12) приводит к более низкому значению $T_{пл}$ и, следовательно, к более низкой кристалличности, то кристалличность поверхностного барьерного слоя асимметричных мембран не только не является необходимой, но может быть даже вредной.

Объединение мицеллярных поверхностных барьерных слоев и межфазных тонких пленок в одной структурной модели не-

Таблица 7.12. Наблюдаемые температуры плавления эфиров целлюлозы с алифатическими кислотами, полученных с помощью ТФУА и хлоридным методом [32]

Кислотный радикал (ацил)	Число углеродных атомов	Температура плавления, °С	
		ТФУА*	хлоридный
Бутирил	4	300	310
Валероил	5	235	305
Капроил	6	250	260
Каприлоил	8	210	245
Каприл	10	205	290
Лаурил	12	195	240
Миристоил	14	200	—
Пальмитил	18	195	195
Стеарил	20	—	220

* ТФУА — трифторуксусный ангидрид.

сомненно является трудной задачей. Поскольку поверхностный барьерный слой не является кристаллическим, то ои может быть только аморфным. Он ие может быть высокоэластичным, следовательно, он стеклообразный. Однако поскольку стеклообразное состояиие является иеравновесиым, то остаются большие сомнения отиосительно природы этого состояиия и его роли в ГФ мембранах.

С точки зреиия сказаииого выше, сорбциоиио-диффузиоиная модель демииерализации ГФ мембранами должиа бы быть критически пересмотреиа с учетом следующего:

1) известио, что структура поверхиостиых барьериых слоев асимметричиых мембраи и тоикоплеиочиых композитиых мембраи качествеиио отличаются от структуры толстых плотиых плеиок, используемых для определения истиииого солеудержания;

2) Чен и др. [33] рассчитали, что ГФ мембраиы имеют поры с двумя различиыми распределеииями по размерам;

3) Като и Сузуки [34] разработали новую электронно-микроскопическую методику, дающую возможность установить наличие пор в асимметричных ГФ мембранах иа основе АЦ;

4) Пейнар и др. [22] получили методом электронной микроскопии доказательство (см. рис. 7.20 и 7.23) того, что дефекты в виде ие полностью слипшихся мицелл существуют в поверхностных барьерных слоях асимметричных мембран. Кажется вероятным, что эти дефекты представляют наиболее широкое из двух распределений пор по размерам, рассчитанных в [33] и увиденных в [34];

5) математическая обработка опытных данных по различным моделям [35] убеждает, что сорбционио-диффузионная модель с учетом наличия таких дефектных пор дает наилучшее согласие теории с экспериментом.

По этим причинам необходимо отделить некоторые специально полученные свободные от дефектов плотные пленки, не имею-

Рис. 7.29. Микрофотография ($\times 10^5$) полисульфоновой УФ мембраны, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии [37]

щие отношения ни к одной из функциональных мембран [36], будь то асимметричная или тонкопленочная композитная мембрана.

Наличие мелких пор в барьерных слоях гиперфильтрационных мембран наблюдали до того, как установили наличие таких же пор в крупнопористых поверхностных барьерных слоях ультрафильтрационных (УФ) мембран. Однако недавно поры размером ≈ 30 Å обнаружены Земаном [37] в поверхностном барьерном слое УФ мембран, для получения которых применяли полимеры с $M > 10^5$ (рис. 7.29). Их плотность, однородность и диаметры не оставляют сомнений, что это действительно поры, функционирующие во время ультрафильтрации. Возможность действительно «видеть» межмицеллярные дефектные поры (популяция пор большого размера) в барьерном слое ГФ мембран простирается в настоящее время до области 10 Å, но можно ожидать, что эта область будет расширена до пор малого размера, существование которых предсказывается теорией Соурираджана [23].

Итак, различают мембраны с поверхностным барьерным слоем и безбарьерные. Однако с учетом доказательства существования пор в ГФ и УФ мембранах, приведенного выше, эта классификация становится условной. Покрытые барьерным слоем мембраны, в свою очередь, подразделяются на асимметричные ультрагели; асимметричные микрогели; микрогели с отдельно сформированным поверхностным барьерным слоем — тонкопленочные композитные мембраны. Такие мембраны используют в газоразделении, гиперфильтрации и ультрафильтрации.

Безбарьерные мембраны, используемые в микрофильтрации и других аналогичных областях применения, подразделяют на изотропные (в действительности — слабоанизотропные) и высокоанизотропные микрогели [38]. Первые — традиционные коммерческие микрофильтрационные мембраны, обе поверхности которых вполне сходны по внешнему виду (рис. 7.30, *а, б*), а поперечное сечение (рис. 7.30, *в*) обнаруживает незначительную

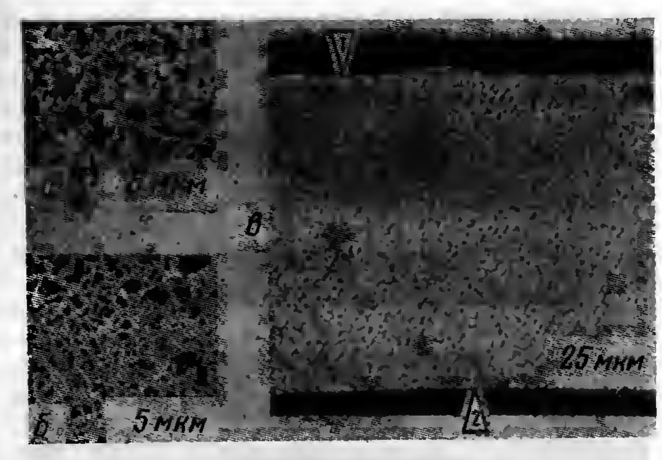


Рис. 7.30. Микрофотографии изотропной (толщиной 0,45 мкм) мембраны, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии [7]:
а — поверхность со стороны 1; *б* — поверхность со стороны 2; *в* — поперечное сечение

степень анизотропии с небольшим различием в размерах пор и ячеек с противоположных сторон. Для высокоанизотропных мембран наблюдается значительное различие между размерами пор на противоположных сторонах (рис. 7.31, *а, б*). Микрофотографии, выполненные при помощи сканирующего электронного микроскопа, показывают, что степень анизотропии (разница в размерах пор, расположенных на противоположных сторонах) составляет ≈ 5. В поперечном сечении видны два соединенных в одно целое слоя, причем чем толще слой, тем более грубые ячейки он содержит.

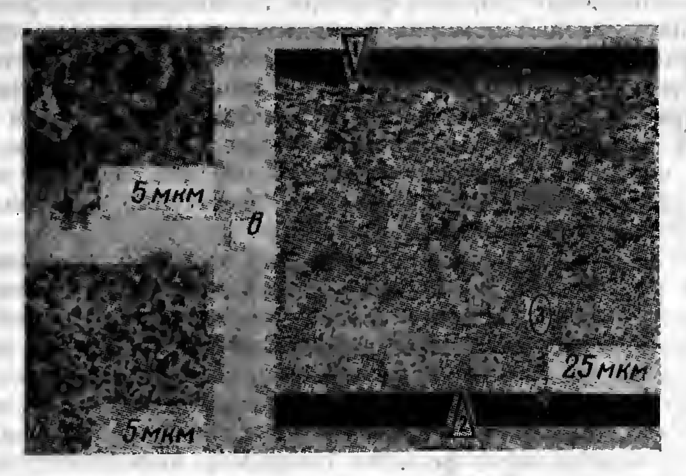


Рис. 7.31. Микрофотографии высокоанизотропной (толщиной 0,45 мкм) мембраны, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии:
а — поверхность со стороны 1; *б* — поверхность со стороны 2; *в* — поперечное сечение

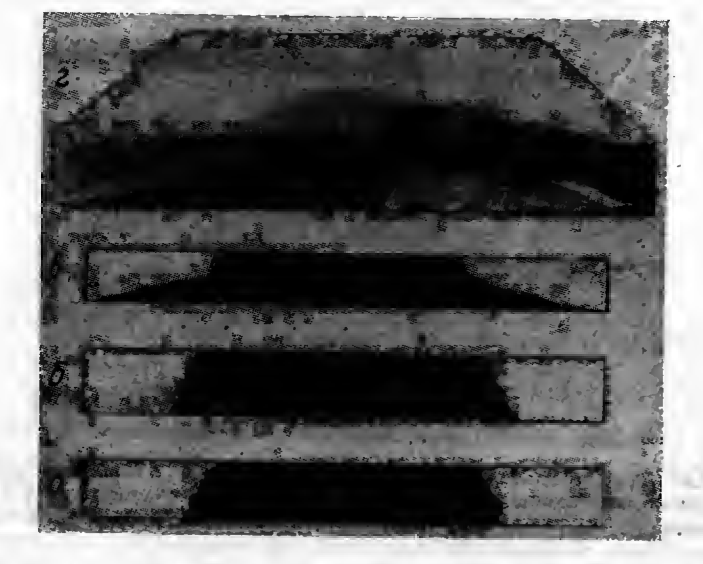


Рис. 7.32. Микрофотографии окрашенных чернилами поперечных сечений мембран (толщиной 0,45 мкм) с различной степенью анизотропии [7]:
а — низкая; *б* — средняя; *в* — высокая; *г* — графическое изображение мембраны с высокой степенью анизотропии

Простая, но наглядная иллюстрация морфологии анизотропной мембраны дается также фитильным тестом, который состоит в следующем. Ручку без пера приводят в контакт с любой поверхностью (в данном примере — с поверхностью микрофильтрационной мембраны толщиной 0,45 мкм), затем наблюдают за появлением круглых пятен неодинакового диаметра на противоположных сторонах фильтра. На микрофотографиях «поперечных» сечений мембран с такими пятнами видны «фитильные» рисунки, обусловленные различиями в капиллярности: низкая степень анизотропии приводит к минимальной впитываемости (рис. 7.32, *а*), средняя — к значительно большей (рис. 7.32, *б*), высокая — к максимальной (рис. 7.32, *в*). Из рис. 7.32, *г* видно, что одна часть объединенного бислоя содержит мелкие поры (в которых капиллярные силы достаточно резко выражены), другая — более грубые ячейки.

Постепенный переход размеров пор от одной поверхности к другой обусловливает высокую фильтрационную емкость такого объединенного бислоя, а также его значительно более высокую грязеудерживающую способность. Поскольку слой небольших пор высокоанизотропных мембран составляет только часть их полной толщины, то его ячейки и поры специально делают меньшими, чем ячейки и поры аналогичного по свойствам изотропного мембранного фильтра. Например, высокоанизотропная мембрана толщиной 0,20 мкм может иметь поры в тонкопористом слое размером 0,15 или даже 0,10 мкм, а поры в «грубом»

слое — 10 мкм. В последнем случае степень анизотропии равна 100.

Получение высокоанизотропных мембран достигается подбором летучести растворителя, температуры и относительной влажности, которые влияют на кинетические параметры фазовой инверсии, образование геля, синерезис и опорожнение капилляров. Поверхность мембраны, которая во время образования фаз была поверхностью раздела воздух — раствор, становится тонкопористой стороной мембраны. Во время фильтрации мембрану размещают так, чтобы ее грубопористая сторона была обращена к питающему раствору. В этом случае фильтрационная емкость высокоанизотропной мембраны намного больше емкости традиционной изотропной мембраны. Фильтрационная емкость значительно уменьшается (хотя и остается приблизительно равной емкости грубопористой поверхности стандартной мембраны), когда к питающему раствору обращена тонкопористая сторона.

7.7. КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ

Композитная мембрана образуется последовательной комбинацией двух или более мембран. Коэффициент проницаемости P композитной мембраны может быть выражен следующей формулой [39]:

$$1/P = \sum_{i=1}^{n} (x_i/l)(1/P_i),$$

где n — число слоев в мембране толщиной x_i; l — общая толщина мембраны.

Коэффициент проницаемости композитной мембраны представляет собой, следовательно, статистическую сумму коэффициентов проницаемости индивидуальных слоев массой x_i/l. Если в состав композитных мембран входят слои плотных пленок или даже жидкие слои, чередующиеся с пленками, то уравнение оказывается справедливым только для тех последовательных слоев, из которых по крайней мере одним является фазоинверсионная мембрана, которая, в свою очередь, может быть либо асимметричной, либо безбарьерной.

В случае композитных мембран, содержащих барьерные пористые слои и плотные пленки, проницаемость и селективность определяются исключительно свойствами плотных пленок. Поэтому тонкие барьерные слои и толстые подложки могут быть получены из разных мембранных полимеров, что позволяет достичь требуемой комбинации свойств, недостижимой при применении единого материала. Такие мембраны изначально были разработаны для обессоливания гиперфильтрацией (тонко- или ультратонкопленочные композиты или мембраны с отдельно сформированным барьерным слоем). Другой тип композитных мембран используется в газоразделении. Это композит, содержащий асимметричную мембрану, дефекты поверхностного

барьерного слоя которой закрываются дополнительно вторым, более проницаемым барьерным слоем.

При формировании тонкопленочных композитов заранее изготовленную микропористую мембрану используют в качестве подложки, на которую осаждается тонкий барьерный слой пленки. Микропористый подложечный слой является безбарьерным микрогелем с порами размером $\approx 0,1$ мкм, и в настоящее время его в большинстве случаев получают из полисульфона.

Микропористый подложечный слой может быть соединен с тонкой пленкой для образования тонкопленочной композитной мембраны различными способами.

1. Разбавленный раствор предварительно сформированного полимера, предпочтительно из поверхностно-активных «растекающихся» растворителей, таких как циклогексан, может быть отлит на воду, в результате чего образуется тонкая пленка, которую затем наносят на пористый подложечный слой. Этот подход первыми разработали Карнел и Кассиди [40], а Францис и Кадотте [41] впервые в 1964 г. использовали его для покрытия микропористых АЦ мембран. Петерсен [42] таким способом отливал пленки из перфторбутирата этилцеллюлозы, которые затем наносили на подложки типа Келгард и Тивек и использовали в качестве мембран для оксигенации крови.

2. Раствор полимера либо форполимера наносят окунанием либо впитыванием на пористую подложку, после чего нанесенный слой высушивают или отверждают. Этот способ выгодно отличается от других отсутствием трудоемкой операции по обработке тонких пленок. Недостаток его заключается в том, что можно использовать только те растворы, которые не взаимодействуют с пористой подложкой. Такое требование, конечно, не является препятствием, если покрытие может быть нанесено из водных растворов. Этот способ был впервые использован Кадотте при нанесении водного раствора полиэтиленимина (ПЭИ) с последующей реакцией с толуилендиизоцианатом (ТДИ) в гексане для получения поперечно-сшитой полимочевины, которая составляет мембрану NS-100. Тонкая пленка полиамида получается в результате нанесения ПЭИ или его этоксилированного производного и последующей реакции с гексановым раствором изофталоилхлорида. Реакция фурфурилового спирта с серной кислотой приводит к сульфонированному полифурану (NS-200). Недавно оживился интерес к нанесению с последующим поперечным сшиванием водорастворимых сульфонированных полисульфонов.

3. Плазменная полимеризация заключается в нанесении плотного слоя осаждением мономеров, полученных в ВЧ-плазме [43]. Гидрофильные покрытия могут быть иногда получены из веществ, которые до их превращения в плазме были гидрофобными, и наоборот. В данный момент этот способ не имеет промышленного использования.

4. Межфазная поликонденсация реакционноспособных мономеров на поверхности пористой подложки. Известно [44], что межфазная поликонденсация имеет ряд специфических особенностей, среди которых наиболее привлекательным является отсутствие строгих требований к чистоте мономера и стехиометрии реагентов. Кадотте [45] применил этот метод для получения обессоливающей мембраны FT-30. Полисульфоновую подложку покрывают водным раствором, содержащим по крайней мере 0,01% *м*-фенилендиамина, а затем приводят в контакт с гексановым раствором, содержащим тримезоилхлорид. Реакция проходит быстро и заканчивается, когда сформировавшаяся межфазная тонкая пленка препятствует дальнейшей реакции. Из трех функциональных групп тримезоилхлорида конденсируется только чуть больше двух с образованием мембранного полимера, имеющего следующее строение:

[–HN–C₆H₄–NH–CO–C₆H₃(COOH)–CO–]

FT-30

Высокую проницаемость мембран FT-30 приписывают наличию гидрофильных карбоксильных групп. На микрофотографии поперечного сечения, полученной при помощи сканирующего электронного микроскопа, видно, что барьерный слой состоит из отдельных слоев различной плотности общей толщиной $\approx 0,25$ мкм (рис. 7.33). Такая толщина способствует возрастанию гибкости и сопротивления истиранию мембран, которыми более тонкие барьерные слои не обладают. Полагают, что тот факт, что ни один из тонкопленочных композитов, включая FT-30, не проявляет сколько-нибудь заметной стойкости к окислительной деструкции под действием хлора, объясняется особенностями химических свойств особо тонких пленок, а не тонкопленочных композитов. Поперечно-сшитая полиэфирная [46] мембрана, например, настолько подвержена деструкции даже растворенным кислородом, что в исходный раствор непрерывно добавляют бисульфит натрия. Однако тонкопленочные композиты, состоящие из тонких пленок сшитого сульфированного полисульфона, обладают стойкостью к хлору.

Чем более мелкие частицы находятся в фильтруемой смеси, тем труднее добиться заметной разницы в скоростях их проникания через мембрану. Так, разделение бактерий из суспензий обычно характеризуется логарифмом коэффициента очистки (ЛКО), равным отношению числа колонию образующих единиц (ЕОК) в питающем растворе к ЕОК в продукте и составляющем 7—11, тогда как в ГФ коэффициенты снижения солесодержания (КСС), равные соотношению концентраций соли в питающем растворе и в продукте, составляют 100 или меньше, т. е. значение ЛКО ≈ 2 является нормальным. Для многих газовых смесей, подвергаемых разделению, наблюдаются даже более

Рис. 7.33. Микрофотография поперечиого сечения мембраны *FT*-30, полученная с помощью скаиирующей электроиной микроскопии [45]

ннзкне значення коэффнцнентов разделення. Более того, нз-за высокой текучестн газов скорость проннкання газовых смесей через порнстые дефекты барьерного слоя асммметричной мембраны может быть настолько значительна, что способна нейтралнзовать эффект разделения нз-за разбавлення очнщенного газа нсходной газовой смесью, даже если матерনал мембраны обладал высокой селектнвностью. Такнм образом, даже мембраны иа основе смесн АЦ — ТАЦ, которые при обессолнвании обладают КСС=100, часто малоэффектнвны, если после соответствующей сушки нспользуются в качестве газоразделительных мембраи. Хеинс н Трнподи [47] обратили виимание иа этот эффект при исследоваини асимметричиой мембраиы нз полисульфоиа в виде полых волокои. Оии примеиили покрытие из силикона и (илн) другого эластомера для эффективиого «запечатываиия» всех имевшихся дефектов в покрытой барьериым слоем полисульфоиовой мембраие, чтобы сиизить скорость проиикаиия исходиой газовой смеси. Этот подход можио применить к любой мембраие, покрытой барьериым слоем. Наносимое полимериое покрытие не должио разделять газовой смеси. Важно, чтобы оио было, с одиой стороны, достаточио проницаемым и ие слишком уменьшило проиицаемость газов через разделяющую мембрану, а с другой стороны — достаточно непроницаемым, чтобы создать барьер объемиому потоку неразделенных газов.

Особый случай представляет метод обратной последовательностн (ОП) образовання тонкоплеиочных композитов, который заключается в полученнн свободных от дефектов тоиких пленок, чередующнхся с толстымн плотнымн (но потенцнально порнстымн) пленкамн. Превращення тонкая плотная пленка — толстый плотный бнслой с тонкой плотной пленкой — мнкропорнстый мембранный композит осуществляются погруженнем бнслоя в ванну, где определеииые составные частн выщелачнваются нз толстой плотной частн бнслоя, в то время как тонкая пленка оказывается нетронутой. В результате получается тонкопленочный композит, в котором получению тонкой пленки предшествует возннкновение порнстостн в мнкропористом слое. Прн обычной последовательностн сначала получают микропорнстую мембрану, которую затем покрывают тонкой плотной пленкой. Однако в этом случае на последнем этапе возникают дефекты тонкой пленкн из-за налнчня случайных большнх пор в поверхности мнкропорнстой подложкн. Напротнв, в методе ОП подложка представляет собой ровную непорнстую поверхность, на которой получаются свободные от дефектов тонкие плеикн. Другой варнант метода ОП состоит в том, что тонкая плотная пленка отлнвается на гладкую непорнстую поверхность, такую как стекло нлн полнрованная нержавеющая сталь, а мнкропористая мембрана нлн потенцнально пористая толстая пленка — иа эту тонкую пленку. В заключнтельной операции композит погружают в воду, где он освобождается от отлнвочной основы.

7.8. СТРУКТУРНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ

Структурные дефекты в мембранах и причины нх возннкновення — очень разнообразны: это и неравномерное образованне геля, макропустоты, помутнение н др.

Неравномерное образованне геля может проявляться по-разному. Например, иа верхней стороне мембраны, т. е. на той поверхностн, которая составляет граннцу раздела воздух — раствор, появляются прожнлкн нлн каиавки. Дело в том, что если доля раствора, проходящего под отлнвочим иожом, близка к точке образования геля, то даже царапнна на лезвии ножа может привести к образованню зародыша частнцы геля. Эта частица может прилипиуть к лезвию и вызвать возникиовеиие прожилок из-за образоваиия в растворе дополиительиых частиц геля. Такое преждевремеииое гелеобразоваиие предотвращается ликвидацией возможиых участков зародышеобразоваиия, иапример полироваиием лезвия отливочиого иожа и создаиием условий, при которых образоваиие геля может происходить после того, как раствор окажется иа безопасиом расстоянии от иожа. Последнее обычио достигается устройством «спокойиой зоиы» непосредственно вннз по течеиию раствора от отлнвочного бункера. Для этого непроннцаемую пластиину длниой в несколько сантнметров располагают близко к поверхности отливочного раствора для поддержання концентрацнн паров растворнтеля на достаточно высоком уровне для того, чтобы предотвратнть образованне геля, пока раствор проходнт под пластнной.

Неравномерное образованне геля проявляется и в внде подповерхностных дефектов, которые нанболее легко обнаружнваются прн осмотре мембран на световом столе. В большннстве случаев такне дефекты являются только «косметнческнми», однако ннogда онн могут быть опаснымн н иннцннровать возннкновенне более серьезных дефектов, которые проявляются, напрнмер, прн свнваннн рулонной стойки патронного фнльтра. Налнчне такнх подповерхностных дефектов обычно указывает на недостаточную фнльтрацию отлнвочного раствора.

Промышленная практнка требует, чтобы отливочный раствор постоянно цнркулнровал через фнльтр, а перед подачей в

отливочный бункер — подвергался конечной фильтрации. Любая частица, как бы мала она ни была, представляет собой потенциальный центр образования зародышей беспорядочного гелеобразования. Иногда этот эффект проявляется также в форме возникновения узоров, напоминающих снежинки. Обычно такие узоры проявляются в виде ровной линии в поперечном направлении по всей ширине мембраны. Если они возникают с одного края раньше, чем с другого, то это означает, что в этой области мембрана более тонкая. Внезапное локальное появление «снежинок» также может указывать на тонкое место или даже дырку. Оба дефекта видны при осмотре на световом столе.

Дефекты в виде волнистых следов встречаются только в мембранах, получаемых в процессе мокрого формования. При погружении отливочного раствора в нерастворяющую ванну в месте их соприкосновения образуется поверхностная пленка. Под действием межфазного натяжения вода прилипает к передней кромке мембраны до тех пор, пока непрерывное продвижение зарождающейся мембраны в нерастворяющую среду не заставит воду отойти и установить новый «передний край». Волнистые следы представляют собой утолщения мембраны на гребне волны и в зависимости от различных факторов, в частности текучести отливочного раствора, могут достигать различных размеров. Этот дефект предотвращается подбором угла подачи отливочного раствора в нерастворяющую ванну.

Еще одним дефектом являются так называемые макропустоты — большие (10—100 мкм) подповерхностные полости в форме капель, сфер, эллипсоидов или пальцеобразные полости. Они представляют собой в лучшем случае слабые места в матрице геля, а в худшем, т. е. когда размещены близко к поверхности высокого давления в соответствующих процессах, — зоны потенциального разрыва. Раньше считали, что пальцеобразные полости представляют собой объемные элементы низкого сопротивления, которые вносят вклад в общую проницаемость. Такие полости всегда невыгодны, и следует избегать их при любой возможности. Имеются две основные причины появления макропустот, и осмотр микрофотографий поперечного сечения мембран, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, обычно позволяет установить причину их образования. Когда стенки полости состоят из открытых ячеек, идентичных по структуре матрице геля, то полости являются результатом как бы пойманных в ловушку паров растворителя, которые накапливаются в подповерхностных областях быстрее, чем диффундируют наружу. При удалении окружающего матричного геля до удаления паров растворителя остаются полости со стенками без поверхностного слоя. При высокой концентрации растворителя образование поверхностного слоя на стенках полостей предотвращается. Возникновение таких пустот может быть предотвращено накоплением паров растворителя за счет уменьшения вязкости раствора и (или) снижением температуры окружающей среды. Другой причиной образования подобных пустот является физический захват в ловушку пузырьков воздуха, просачивающегося в отливочный бункер, или образование пузырьков при слишком быстром втекании отливочного раствора в бункер.

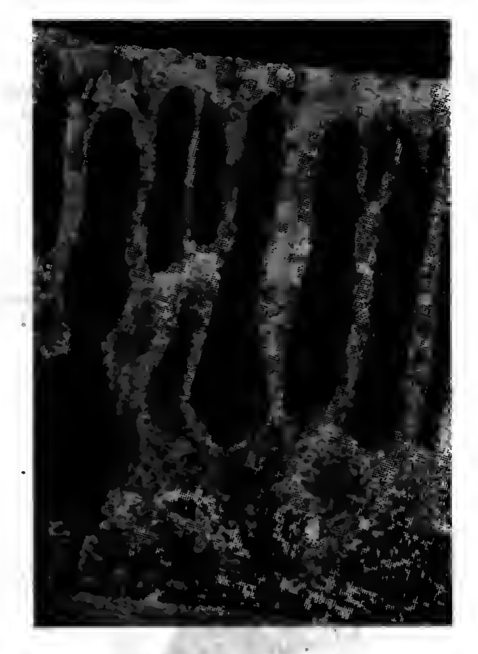


Рис. 7.34. Микрофотография поперечного сечения мембраны с пальцеобразными полостями, покрытыми барьерным слоем (стрелками отмечены действительные пути прохождения иещества через мембраиу [11])

Наличие поверхностного слоя на стенках полости указывает на то, что произошло внедрение нерастворителя из гелеобразующей ваины. Такие полости располагаются нерегулярно в отличие от пальцеобразных полостей с внутренними поверхностями, преимущественно покрытыми поверхностным слоем, которые возникают регулярно. Кабассо показал, что проникания продукта через эти полости не происходит, поэтому оии представляют собой бесполезное «мертвое» пространство (рис. 7.34). Они возникают из-за покрытия поверхностной пленкой еще достаточно текучих растворов с последующим «осмотическим ударом» по образовавшейся поверхностной пленке, которая, прорываясь, пропускает воду. В таком пространстве в конце концов происходит образование геля в матрице, окружающей пальцеобразную полость с водой (рис. 7.35). После этого остаются поверхностные поры, приводящие к разрыву поверхностной пленки. Их образование объясняет, почему иногда УФ мембраны не в состоянии количественно выделять бактерии, в то время как более грубые МФ мембраны в состоянии справиться с такой задачей. Избежать образования пор или по крайней мере свести их образование к минимуму можно добавлением растворителя к гелеобразующей среде для уменьшения «осмотического удара» и (или) использованием более вязких отливочных растворов.

Наличие мелкого белого порошка на одной или на обеих поверхностях полимерной пленки или мембраны после мокрого или сухого формования проявляется как помутнение. Микроскопические исследования показывают, что порошок состоит из сферических полимерных частиц, которые могут произвольно шелушиться и примешиваться к потоку продукта. Для очистки

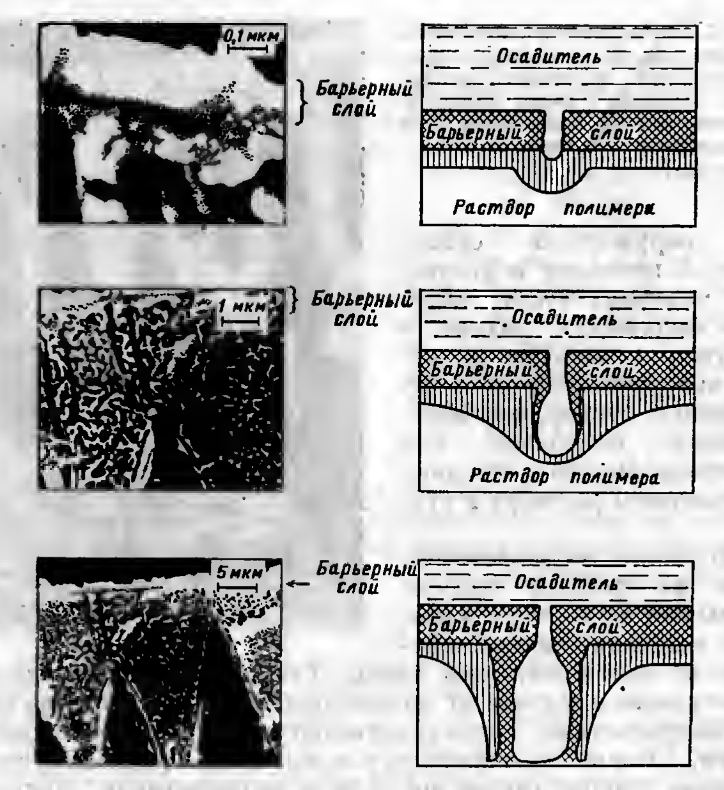


Рис. 7.35. Образование пальцеобразных полостей [48]

от них воздуха используют другие мембраны. Этн частицы состоят из наиболее растворимых в отливочном растворе полимерных компонентов, которые остаются в растворе наиболее долго, что свидетельствует о том, что они растворимы в растворяющей системе даже после того, как она потеряла большую часть наиболее летучих истинных растворителей. Более того, вероятно, что они состоят из фрагментов с низкой *M*, поскольку последние более растворимы, чем фрагменты с более высокой *M*.

Вода в большинстве случаев является сильным нерастворителем и потому оказывается главной виновницей возникновення помутнения. После фазовой инверсии и образования геля до опорожнения капилляров мембранный гель все еще заполнен в основном менее летучими нерастворяющими компонентами отливочного раствора и в нем остаются только остаточные количества истинного растворителя. Поэтому любой полимер, остающийся в растворе, находится в метастабильном состоянии. Присутствие воды либо в растворе, либо в атмосфере ведет к осаждению остающегося полимера. Помутнение может возникать на одной или на обеих поверхностях. Когда оно возникает на поверхностн, которая подвергается действию воздуха во время сушкн, это указывает на то, что порообразующая жидкость (нерастворитель) была выжата через эту поверхность при сжатии геля (снерезис). Выдавленная жидкость содержит последние следы полимера в растворе. Их осаждение в этот момент завиcнт от относительной влажностн и состава жидкости, выделившейся во время синерезиса. Помутнение нижней поверхности обусловлено составом жидкости, которая все еще находится внутрн геля вблизи нижней поверхности.

Имеется несколько путей предотвращения или уменьшения помутнення:

1) добавление высококипящего растворителя в смесь; этот подход приемлем для полимерных пленок, однако неосторожное его нспользование для мембран может привести к потере пористости;

2) нсключение воды из отливочного раствора и (или) уменьшение относительной влажности;

3) нспользование порообразователей, таких как бутанол-1, которые увлекают воду за собой во время испарения.

Библиографический список

1. R. Kesting, *Pure Appl. Chem.*, 50, 633 (1978).
2. R. Kesting, in *Cellulose and Cellulose Derivatives, Part V*, N. Bikales and L. Segal, Eds., Chap. XIX, Wiley-Interscience, New York, 1971.
3. J. Cahn, *J. Chem. Phys.*, 42, 93 (1963).
4. K. Maier and E. Scheuermann, *Kolloid Z.*, 171, 122 (1960).
5. J.-G. Helmke, *Kolloid Z.*, 135, 29 (1954).
6. R. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1771 (1973); U.S. Patent 3,884,801 (1975).
7. R. Kesting, L. Cunningham, M. Morrison, and J. Ditter, *J. Parenteral Drug Assoc.*, 98 (May/June 1983).
8. H. Spurlin, A. Martin, and H. Tennent, *J. Polym. Sci.*, 1, 63 (1946).
9. A. Scheludko, *Kolloid Z.*, 155, 39 (1957).
10. R. Kesting, U.S. Patent 3,945,926 (1976).
11. I. Cabasso, in *Ultrafiltration Membranes and Applications*, A. Cooper, Ed., Plenum, New York, 1980.
12. R. Kesting, U.S. Patent 3,957,651 (1976).
13. N. Bjerrum and E. Manegold, *Kolloid Z.*, 42, 97 (1927).
14. R. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 663 (1965).
15. R. Kesting, M. Barsh, and A. Vincent, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 1873 (1965).
16. A. Chawla and T. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1723 (1975).
17. R. Kesting and A. Menefee, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 230(2), 341 (1969).
18. W. Brown, *Biochem. J.*, 9, 591 (1915).
19. A. Castro, U.S. Patent 4,247,498 (1981).
20. S. Loeb and S. Sourirajan, U.S. Patent 3,133,132 (1964).
21. R. Schultz and S. Asunmaa, *Recent Progr. Surface Sci.*, 3, 291 (1970).
22. M. Panar, H. Hoehn, and R. Herbert, *Macromolecules*, 6, 777 (1973).
23. S. Sourirajan, *I & EC Fund.*, 2, 51 (1963).
24. G. Gittens, P. Hitchcock, and G. Wakely, *Desalination*, 2, 315 (1973).
25. Y. Trudelle and L. Nicolas, Paper presented at Paris Membrane Symposium, (December 1966).

26. S. Krishnamurthy and D. McIntyre, in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
27. H. Lonsdale, in *Industrial Processing with Membranes*, R. Lacey and S. Loeb, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1972.
28. L. Morrow and J. Sauer, Report to OSW on Grant 14-01-0001-2130 (1969).
29. R. Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*, McGraw-Hill, New York, 1971.
30. J. Richter and H. Hoehn, U.S. Patent 3,567,732 (1971).
31. R. Kesting, J. Newman, and J. Ditter, *Desalination*, **46**, 343 (1983).
32. N. Shiraishi, *CHEM TECH*, 366 (June 1983).
33. K. Chan, L. Tinghui, and S. Sourirajan, *I & EC Prod. Res. &Dev.*, 23, 116—125, 124—133 (1984).
34. M. Katoh and S. Suzuki, in *Synthetic Membranes*, A. Turbak, Ed., (ACS Symposium Ser. No. 153), American Chemical Society, Washington, D.C., 1981.
35. L. Applegate and C. Antonson, in *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. Lonsdale and H. Podall, Eds., Plenum, New York, 1972.
36. W. Pusch, personal communication.
37. L. Zeman, in *Material Science of Synthetic Membranes*, D. Lloyd, Ed., American Chemical Society (Symposia Series Vol. 269). Washington, D.C., 1985.
38. R. Kesting, S. Murray, J. Newman, and K. Jackson, *Pharm. Tech.*, **5**(5), 52 (1982).
39. R. Bhargawa, C. Rogers, V. Stannett, and M. Szwarc, *TAPPI*, **40**, 564 (1957).
40. P. Carnell and H. Cassidy, *J. Polym. Sci.*, **55**, 233 (1961).
41. P. Francis and J. Cadotte, OSW R&D Report 177 (1964).
42. R. Petersen, U.S. Patent 4,210,529 (1980).
43. H. Yasuda, in *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, S. Sourirajan, Ed., NRCC Publ. No. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
44. P. Morgan, *Condensation Polymers*, Interscience, New York, 1965.
45. J. Cadotte, U.S. Patent 4,277,344 (1981).
46. K. Kuritara, U.S. Patent 4,366,062 (1982).
47. J. Henis and M. Tripoldi, U.S. Patent 4,230,463; *J. Membrane Sci.*, 8, 233, (1981); *Science*, **220**, 11 (1983).
48. H. Strathmann, *Trennung von Molekularen Mischungen mit Hilfe Synthetischer Membranen*, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1979.

ГЛАВА 8

ДРУГИЕ ПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ

Фактически все полимерные мембраны, даже относительно плотные, обладают некоторой пористостью. Однако мембраны считают пористыми обычно до тех пор, пока объем пор не установится равным объему, занимаемому полимером, т. е. когда микропоры объединяются. Прототипом пористых мембран является фазоинверсионная мембрана (см. гл. 7). Однако в том случае, когда не требуется высокая пористость, достигаемая только при использовании метода фазовой инверсии, можно применять и другие методы.

8.1. НАБУХШИЕ ПЛОТНЫЕ ПЛЕНКИ

Принцип одного из методов получения пористых мембран заключается в полном погружении плотных мембран в систему, вызывающую набухание, с последующей заменой этой системы на среду, в которой полимер не растворяется. Этот метод, предложенный Брауном [1], используется для получения воспроизводимых коллодиевых мембран, применяемых в биологических процессах разделения.

Вначале готовят плотные пленки, высушивая на воздухе растворы нитрата целлюлозы. Затем плотные пленки погружают в растворы этанола и воды. После промывания водой проницаемость полученных мембран становится прямо пропорциональна концентрации спирта, т. е. растворяющей способности среды. Параметры набухания, характерные для коллодиевых мембран, полученных по этому методу, представлены в табл. 8.1.

Из данных табл. 8.1 видно, что этот метод имеет свои ограничения. Степень набухания, которая слабо зависит от концентрации спирта, не превышающей 90%, становится чувствительной к концентрации при значениях выше 90%, потери массы полимера за счет растворяющего действия среды также становятся ощутимыми при более высоких концентрациях. Сложности могут возникнуть и при изготовлении исходной плотной мембраны. Вследствие возможных структурных различий в полимере особое внимание необходимо уделять приготовлению промежуточных (первичных) пленок для обеспечения постоянства структуры в полученных мембранах. По данным Грегора и Сольнера [2], необходимо использовать особо чистые растворители, дистиллированную воду, поддерживать постоянной температуру в камере (20±0,5 °С) и контролировать влажность газовой среды для получения плотных пленок окисленного нитрата целлюлозы, которые можно повторно подвергнуть набуханию для приготовления пористых ионообменных мембран.

Таблица 8.1. Параметры набухания коллодиевых мембран, приготовленных по методу Брауна [1]

Концентрация спирта в среде набухания, % (об.)	Масса влажной мембраны* × 10²	Масса сухой мембраны* × 10²	Степень набухания**	Потери массы полимера в процессе набухания, %
0	106,0	100,0	1,06	0,0
50	111,0	99,3	1,18	0,7
70	115,6	98,6	1,17	1,4
80	122,4	98,2	1,25	1,8
90	141,9	97,0	1,46	3,0
92	160,5	93,8	1,71	6,2
94	208,5	89,1	2,34	10,9
96	387,8	74,8	5,18	25,2

* Приведенная к массе высушенной на воздухе исходной мембраны.
** Отношение массы влажной мембраны к массе сухой мембраны.

Таблица 8.2. Проницаемость бензола через целлофан «600» [3]*

Среда набухания, % спирта в воде	Толщина, мм		Давление, МПа	Проницаемость бензола, мл потока/[10 (МПа×ч×см²)]
	исходная	в 95%-м спирте		
Сухая	0,0475	0,0475	—	—
75	0,060	0,058	3,6	1,8
50	0,075	0,070	3,1	3,4
25	0,082	0,075	3,5	3,9
0 (дистиллированная вода)	0,095	0,082	3,8	13,0

* Подвергнут набуханию в смеси спирт — вода, а затем в спирту.

Таблица 8.3. Размеры фильтров из целлюлозы в различных средах набухания [4]

Среда	Длина, мкм	Ширина, мкм
Вода	1216	573
Этанол:		
70%-й	1171	562
96%-й	1159	547
100%-й	1148	537
Этанол — бензол (1 : 1)	1144	537
Бензол	929	428
Бензол — метилметакрилат (1 : 1)	929	428
Метилметакрилат	919	428

Таблица 8.4. Статистика пор целлюлозных мембран в различных средах набухания [4]

Среда набухания	Средняя площадь пор, мкм²·10²	Концентрация пор, шт/(см²·10⁻⁸)	Эффективная площадь пор, %
Вода	4,85	2,98	16,9
Этанол	3,76	3,15	17,4
Бензол	2,73	3,37	16,5
Метилметакрилат	2,85	3,39	17,1

Погружением целлофана в водно-спиртовые растворы можно получить мембраны, степень набухания которых возрастает с увеличением содержания воды. В результате замены растворителя — смеси спирта с водой — на 95%-й спирт мембраны становятся проницаемыми (пропорционально степени набухания в смеси спирт — вода) для жидкостей, смешивающихся со спиртом, например бензолом (табл. 8.2).

Размеры целлюлозных фильтров зависят от способности среды к образованию водородных связей (табл. 8.3).

Следует отметить, что изменения на макроуровне свидетельствуют об изменениях на коллоидном уровне (табл. 8.4).

Объем пор и средняя площадь поры увеличиваются с повышением способности среды к образованию водородных связей. С другой стороны, концентрация пор уменьшается с увеличением набухания вследствие удлинения мембраны. При этом набухание незначительно влияет на эффективную площадь пор.

С методом Брауна сходен метод погружения полиэтиленовых мембран в изомерные ксилолы [5]. За счет набухания в ксилолах увеличивается не только проницаемость, но и селективность мембран. Это свидетельствует о том, что при образовании микропор размер и форма последних соответствуют размеру и форме молекул и молекулярных агрегатов, из которых состоит среда набухания.

8.2. ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ

Келгард-процесс, по которому полукристаллические пленки или волокна экструдируют из расплава, а пористость создается путем вытяжки готовых изделий в твердом состоянии, можно считать идеальным в том случае, когда речь идет о производстве микропористых мембран.

Действительно, в этом случае отпадает необходимость в растворителях, а используемый для получения мембран полипропилен выпускается в больших объемах и широком ассортименте промышленностью и имеет наиболее низкую стоимость по сравнению с другими полимерами. К недостаткам этого процесса можно отнести ограниченные размер пор (длина — 0,2 мкм, ширина — 0,02 мкм) и пористость (около 40%) по сравнению со значениями тех же показателей, достигаемых при фазоинверсионном процессе. Тем не менее этот процесс в отдельных случаях может быть применен для получения мембран, используемых в различных областях техники. Келгард-процесс включает ряд стадий.

1. Экструзия пленки или волокна при относительно низкой температуре плавления и скорости приема, значительно превышающей скорость экструзии. При этих условиях молекулы ПП ориентируются в направлении растяжения в форме микрофибрилл, которые, вероятно, служат центрами образования ориентированных ламелярных микрокристаллов со складчатыми цепями, перпендикулярных направлению растяжения [6, 7].

2. Ориентированные ламели отверждаются отжигом при температуре немного ниже $T_{пл}$.

Вследствие сегментальной подвижности кристаллы увеличиваются в размерах и уплотняются (так же, как и при складывании цепей на поверхностях кристаллов), но при этом затрудняется плавление. В процессе послед-

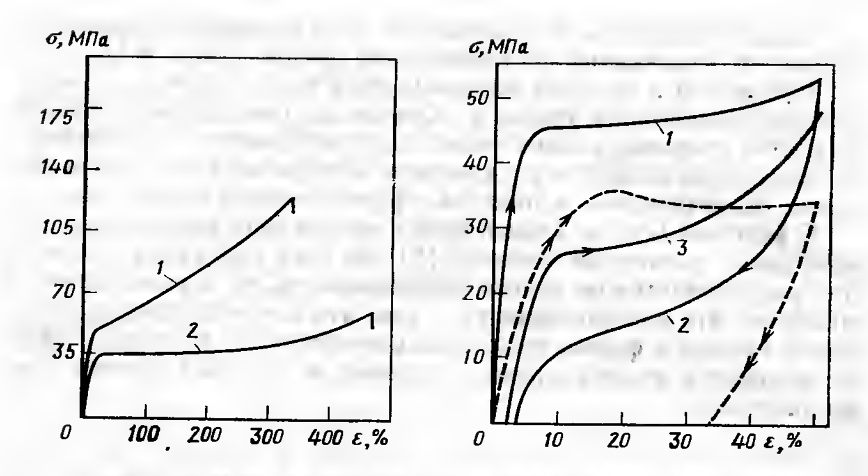


Рис. 8.1. Механические свойства исходной пленки, изготовленной из изотактического полипропилена (скорость растяжения — 100%/мин; 23 °С) [8]:
1 — исходная пленка; 2 — обычная полипропиленовая пленка

Рис. 8.2. Восстановление исходной пленки после высокоэластичной деформации (скорость растяжения — 100%/мин, 23 °С) [8]:
1 — первичная деформация; 2 — релаксация; 3 — повторная деформация (——— — исходная пленка; — — — — обычная пленка)

него напряжение в ламелях уменьшается, что позволяет принимать им более неупорядоченную форму сферолитов.

Ламели отделены друг от друга аморфными областями, составленными из атактических блоков или других некристаллических веществ в полимере с кристалличностью 50%. Вследствие этого исходные пленки и волокна остаются плотными, но проявляют другие механические свойства (рис. 8.1) и бóльшую эластичность (рис. 8.2), чем пленки и волокна, полученные из ненапряженного и неотожженного ПП. Морфология ориентированных ламелей исходных пленок или волокон схематически показана на рис. 8.3 [8—10]. Плотные исходные матрицы подвергаются вытяжке (50—300%) при температуре выше начальной температуры отжига, но ниже $T_{пл}$. Это приводит к деформации аморфных областей между ламелями в фибриллы и формированию пористой сетки с продольными порами в направлении растяжения

Рис. 8.3. Схематическое изображение морфологии полукристаллической исходной (экструдированной и отожженной) пленки Келгард (*а*) и микропористой (после вытяжки) пленки Келгард (*б*) [8]

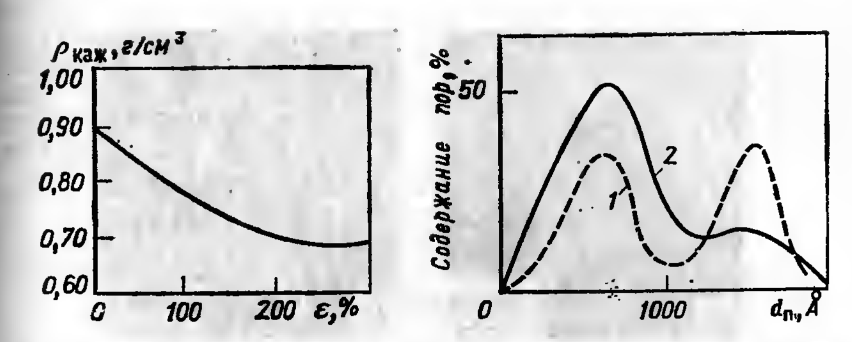


Рис. 8.4. Зависимость кажущейся плотности микропористой полипропиленовой пленки $\rho_{каж}$ от степени удлинения ε [8]

Рис. 8.5. Распределение пор в микропористой полипропиленовой пленке [8]:
1 — удлинение 100%; 2 — удлинение 300%

(рис. 8.3, *б*). Размеры пор определяются вытянутыми фибриллами. Для мембран Келгард-2500 они составляют 0,4 мкм в длину и 0,04 мкм в ширину. Пористость составляет 40%, а концентрация пор — $9 \cdot 10^9$ пор/см². Однако температура вытяжки не всегда должна быть критической. Так, в одном патенте [11] указывается, что вытяжку следует проводить при комнатной температуре. В этих условиях материалы теряют прозрачность, а кажущаяся плотность уменьшается (рис. 8.4).

Степень вытяжки влияет как на размер, так и на распределение пор по размерам (рис. 8.5). Пленки, вытянутые только на 100%, характеризуются бимодальным распределением пор по размерам и большим числом пор с размером более 0,15 мкм. Они более проницаемы, чем пленки, вытянутые на 300%, поскольку последние содержат поры размером менее 0,1 мкм. Вытяжка свыше 300% приводит к резкой потере пористости. Поскольку только что вытянутые пористые пленки по-прежнему остаются эластичными, они подвержены усадке при температуре несколько ниже $T_{пл}$, несмотря на то что все еще находятся под натяжением. Это обусловливает минимальную потерю пористости за счет ползучести.

Поверхностная структура мембран Келгард-2500 представляет собой ряды удлиненных пор, разделенных нерастянутыми ламелями (рис. 8.6). Растянутые ламелярные поры ориентированы горизонтально, т. е. в первоначальном направлении растяжения. Фибриллярные мостиковые структуры отделяют друг от друга поры и ряды пор, чередующиеся с нерастянутыми ламелярными кристаллами. В поперечном разрезе структуры матрицы виден поверхностный участок толщиной 0,5 мкм, плотность которого больше, чем плотность субструктуры (рис. 8.7).

На рис. 8.8 изображена мембрана Келгард-2500 с выявленными порами, очерченными вытянутыми фибриллами, которые располагаются продольно главным осям, параллельным направлению растяжения и поверхности пленки. Наибольший размер поры зависит от расстояния между ламелярными микрокристаллами.

Рис. 8.6. Изображения поверхности Келгард 2500, полученные методом вторичной электронной микроскопии при различном увеличении (*а—в*) [10]

Рис. 8.7. Изображение поперечного разреза мембраны Келгард 2500, обработанной ПАВ/OsO_4, полученное методом туннельной электронной микроскопии при разном увеличении (*а* и *б*) [10]

Несмотря на то что пленки Келгард характеризуются малой толщиной (около 0,025 см), они могут расслаиваться. Физические свойства, обусловленные сопротивлением излому немодифицированного ПП, высоки, что видно из приводимых ниже данных [8]:

Прочность при разрыве, МПа:	
в направлении растяжения	140
в поперечном направлении	14,0
Модуль упругости (в направлении растяжения)	1400
Удлинение (в направлении растяжения), %	40

Совместимость материала Келгард с различными химическими агентами высока, что и следовало ожидать от немодифицированных ПП пленок с большой поверхностной площадью [8]:

Серная кислота	А	Тетрахлорид углерода	В
Спирты;		Тетрахлорэтилен	В
этанол	А	Бензол	Б
газопропанол	А	Гексан	Б
этиленгликоль	А	Толуол	Б
Эфиры спиртов:		Ацетон	А
бутилцеллозольв	Б	Метилэтилкетон	А
метилцеллозольв	А	Моторное масло (10W30)	Б
Гидроксид калия (40%-ный)	А	NN-Диметилацетамид	А
		NN-Диметилформамид	Б
1,4-Диоксан	Б	Нитробензол	Б
Бензин	Б	Тетрагидрофуран	Б
Керосин	Б	Фреон TF	Б

Примечание. Пленка подвергалась воздействию в течение 72 ч при 25 °С. Условные обозначения: А — хорошая совместимость (не оказывает воздействия); Б — материал немного набухает; В — материал набухает.

Материал Келгард может быть использован в виде пленки и полого волокна. Материалы Келгард-2400 и Келгард-2500 являются гидрофобными пленками с эффективным размером пор (шириной поры) соответственно 0,02 и 0,04 мкм. Двухслойные образцы на их основе могут быть изготовлены в виде композиционных материалов на нетканых полипропиленовых подложках.

Материалы Келгард-3400 и Келгард-3500 являются гидрофильными (содержащими поверхностно-активные вещества).

Гидрофобные микропористые половолоконные материалы Келгард Х-10 и Х-20 характеризуются пористостью соответственно 20 и 40%, но неэффективным размером поры — 0,03 мкм. Молекулярная масса обоих образцов составляет около 100 000. Выпускаются волокна Келгард Х-10 с внутренними диаметрами 100, 200 и 240 мкм и толщиной стенок 25 мкм. Эти волокна преимущественно используются в качестве половолоконных оксигенаторов крови. Методом, отличным от фазоинверсионного, можно также получить материал Гоур-Текс на основе микропористого политетрафторэтилена [12, 13]. Как и материал Келгард, он характеризуется продольными порами (рис. 8.9 и 8.10).

Рис. 8.8. Пространственное изображение микроструктуры мембраны Целгард 2500 [10]

Это обусловлено тем, что для придания пористости материалу в обоих случаях используется вытяжка. Поры в материале Гоур-Текс не всегда параллельны друг другу, что, по-видимому, является следствием применения двухосной вытяжки.

Поскольку ПТФЭ не может быть экструдирован из расплава, высококристаллический (98,5%) дисперсный полимер с молекулярной массой, равной 500 000, и тонковолоконные структуры (около 0,1 мкм) тефлона 6А смешивают с 15—25% смазки (например, лигроина или керосина), а затем экструдируют через плунжер. Затем смазку удаляют нагреванием, пропускают материал между валками каландра при 80 °С; при этом толщина листа уменьшается. После проведения вытяжки (одноосной или двухосной) проводят спекание при 327 °С. В процессе спекания содержание аморфной фазы возрастает и концентрация пор в вытянутой мембране увеличивается. Этим способом можно получать мембраны с характеристиками (размер пор и пористость), не уступающими характеристикам мембран, полученных фазоинверсионным методом (табл. 8.5).

Мембраны Гоур-Текс могут быть изготовлены также в виде слоистых композиционных материалов с различными подложками. Эти мембраны характеризуются высокой химической инертностью и гидрофобностью, поэтому с успехом могут быть использованы для фильтрации органических растворов и неорганических кислот и щелочей, что чрезвычайно важно в электронной промышленности.

Примечание редактора перевода

В работах, приведенных ниже, описан технологический процесс получения из полипропилена водонепроницаемых полых пористых волокон с газопроницаемостью 5—25 м³/(м²·ч·ат), на основе которых созданы первые отечественные оксигенаторы крови. После формования волокон проводили отжиг, затем волокна подвергали вытяжке и термофиксации. Было изучено влияние условий термообработки и степени вытяжки на газопроницаемость и механические характеристики получаемых волокон. При исследовании изменений надмолекулярной структуры, происходящих в процессе отжига, был выявлен переход микрофибриллярной структуры в ламелярную. По предложенной авторами модели деформации волокон при растяжении в стенках волокон образуются сквозные и замкнутые поры, а их соотношение изменяется в зависимости от степени вытяжки. В результате проведенных исследований было установлено, что для получения полых волокон, характеризующихся однородными по размерам сквозными порами и высокой газопроницаемостью, сформованную нить необходимо отжигать при 140 °С в течение 1—2 ч, а затем подвергать вытяжке не более чем на 100% при 25—30 °С и термофиксации — при 140 °С. Воздействие ультрафиолетового излучения на полипропиленовые волокна обусловливало увеличение их газопроницаемости при вытяжке за счет образования дополнительного числа сквозных пор.

Рис. 8.9. Изображение поверхности мембраны Гоур-Текс с размером пор 0,2 мкм, полученное методом сканирующей электронной микроскопии [12]

Рис. 8.10. Изображение поверхности мембраны Гоур-Текс с размером пор 1,0 мкм, полученное методом сканирующей электронной микроскопии [12]

1. *Андреев В. Г., Костров Ю. А., Скворцова Н. А., Пичугина Н. В., Афанасьев В. В.*// Хим. волокна. 1982. № 3. С. 53.

2. *Матросович М. Н., Андреев В. Г., Костров Ю. А., Будницкий Г. А.*// Хим. волокна. 1984. № 4. С. 12.

3. *Костров Ю. А., Великанова И. М., Ардашников А. Я. и др.*//Сб. Диффузионные явления в полимерах. Черноголовка: ИХФ АН СССР. 1985. С. 122.

8.3. МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ СПЕКАНИЕМ ЧАСТИЦ

Спеканием называют процесс, при котором небольшая частица или кластер частиц однородного состава изменяют форму при воздействии повышенных температур [14]. При изготовлении мембраны спеканием тонкодиспергированные частицы (сферической или волокнистой формы) нагревают до температуры, близкой к температуре плавления материала. При размягчении или расплавлении внешней поверхности частиц твердые частицы под действием капиллярного давления перегруппировываются таким образом, что достигаются максимальная плотность упаков-

Таблица 8.5. Свойства мембран Гоур-Текс [12]

Размер пор, мкм	Толщина, см	Пористость, %	Скорость течения*		Минимальное давление заполнения пор водой, кПа	Минимальная точка пузырька**, кПа
			воздух	метанол		
0,02	0,0076	50	2,9	1,9	2413	276
0,2	0,0064	78	75	50	276	90
0,45	0,0076	84	170	110	138	48
1,0	0,0076	91	530	350	69	21
3	0,0025	95	1200	800	14	6,9
5	0,0025	95	5700	3800	3,4	4,8
10—15	0,0013	98	14 600	9700	1,7	2,8

* Скорость течения воздуха измерялась в мл/(мин·см²) при перепаде давления 124 кПа при 21 °С, скорость течения метанола — в мл/(мин·см²) при перепаде давления 0,1 МПа при 21 °С.

** Мембрана смочена безводным метанолом при 21 °С.

ки и минимальная площадь поверхности. Уменьшение площади поверхности частиц при нагревании приводит к уплотнению [15]. Вначале сглаживается поверхность за счет смещения частиц относительно друг друга. В дальнейшем образуются мостики, которые разрушаются при растворении материала в точках контакта. При этом могут происходить значительные перегруппировки соседних частиц с предельным размещением твердых частиц, обусловливающим высокую плотность.

Спекание обычно описывают как простой геометрический процесс, однако такие отдельные стадии, как уплотнение, округление поверхностей частиц, смыкание пор и агрегация частиц в агрегаты, протекают независимо друг от друга; спекание нельзя достаточно точно описать, рассматривая только один из этих процессов [16]. Механизмы перемещения вещества в процессе спекания полимерных материалов включают вязкое или пластическое течение, диффузию в объеме, миграцию по поверхности и ползучесть. Процессы испарения и конденсации, происходящие при спекании низкомолекулярных материалов (например, хлорида натрия) невозможны в случае макромолекул. Каждый из этих механизмов играет свою роль, что следует учитывать при полном описании процесса спекания.

Применение спекания для приготовления полимерных мембран возможно только при использовании полимеров с гибкими конфигурациями. Исключение составляют жесткие макромолекулы или молекулы, имеющие многочисленные связи с энергией, превышающей температуру, при которой происходит обычный пиролитический разрыв связи.

При спекании полимерных материалов поверхности частиц должны достаточно размягчиться для осуществления взаимодиффузии макромолекулярных сегментов в соседние частицы. Однако это не означает, что существование расплавленной поверхности является необходимым условием спекания. Например, спекание политетрафторэтилена при 327 °С происходит без плавления.

Межкристаллические связи могут возникать как при складчатой конфигурации, так и конфигурации с выпрямленными цепями. Температура спекания данного материала зависит от ряда факторов, среди которых важную роль играют природа и молекулярная масса полимера, кристалличность, присутствие или отсутствие пластификаторов или других добавок, давление и природа окружающей среды. Температура спекания увеличивается с возрастанием молекулярной массы полимера и полярности, с увеличением размеров кристаллов и содержания кристаллической фазы, поскольку перемещение молекул зависит от этих параметров. Введение пластификаторов приводит к уменьшению, а антипластификаторов — к увеличению температуры спекания. Поскольку применением давления можно расширить область затвердевания полимера, проведение процесса при повышенном давлении также будет способствовать увеличению температуры спекания.

В процессе спекания на прочность и проницаемость получаемых мембран могут оказывать влияние различные факторы. Так, спекание рыхлых гранул приводит к получению непрочных, но более проницаемых мембран, чем спекание прессованных порошков. При спекании под давлением часто вводят не способную к спеканию добавку, которую по окончании процесса можно экстрагировать из мембраны. Например, гранулы крахмала добавляли к порошкообразному полиэтилену с последующим выщелачиванием его водой [18]. Уплотнение можно уменьшить путем быстрого нагрева только поверхности частиц. С этой целью использовали микроволновое спекание и локальное выделение тепла при прохождении электрического тока.

Для осуществления второго способа спекания частицы покрывали токопроводящим слоем (например, графитом), а затем удаляли его [19].

Проницаемость веществ через полимерные мембраны, полученные способом спекания, возрастает с увеличением размера частиц, а проницаемость воздуха возрастает вдвое с увеличением размера гранул от 0,18 до 1,0 мм [20]. Поскольку эффективная площадь мембраны низка и распределение пор по размерам может изменяться в зависимости от распределения частиц по размерам и структуры упаковки, процесс производства мембран спеканием, как правило, осуществляется в тех случаях, когда используются материалы, из которых мембраны могут быть получены только этим способом. Действительно, до недавнего времени из-за низкой растворимости или полярности полиэтилена и полихлортрифторэтилена мембраны из этих материалов получали только способами спекания и литья из расплава.

Несмотря на то что мембраны, полученные спеканием, далеки от идеальных, с точки зрения статистического распределения размеров пор, их относительно высокие прочность, сопро-

тивление сжатию и химическая инертность полимерных основ обусловливают широкое их применение в некоторых процессах разделения.

8.4. ПЕРГАМЕНТНАЯ БУМАГА И ЦЕЛЛОФАН

Целлюлозные мембраны охватывают область материалов от бумаги, целостность фибриллярной структуры которой обратно пропорциональна степени измельчения, и пергамина (тонкоизмельченные и спрессованные волокна) до пергаментной бумаги и целлофанов.

Для получения мембран из пергаментной бумаги и целлофана волокнистую массу вначале растворяли, а затем повторно осаждали. Пергаментную бумагу производят также из бумаги, которую вначале пропускают через ванну с 67—68%-ной серной кислотой, а затем погружают в воду [21].

При воздействии кислоты поверхностные волокна преобразуются в гелеобразную массу, которая защищает лежащие под ними волокна, структура которых не меняется. После удаления кислоты промывкой пергаментированный материал обрабатывают раствором глюкозы или глицерином для уменьшения хрупкости и высушивают. За счет того, что большая часть незаполненного пространства между волокнами исчезает в результате увеличения поверхностного контакта и большей адгезии и уплотнения гелеобразной массы, пергаментная бумага относительно непроницаема для воздуха и воды.

Целлофан готовят, диспергируя волокна целлюлозы либо в виде ксантогената целлюлозы в щелочных растворах (вискозные растворы), либо в виде медноаммиачных комплексов целлюлозы в медноаммиачном растворе.

Строго говоря, только целлюлозные мембраны, полученные из вискозных растворов, считают целлофаном; мембраны из медноаммиачных растворов называют Купрофаном. Другие растворители не нашли применения в промышленном производстве.

При изучении структурных различий между целлюлозными мембранами, полученными из вискозных и медноаммиачных растворов, было установлено, что для последних характерны более гомогенные поперечные структуры [22]. Аналогичная картина наблюдалась при сравнении вискозных и медноаммиачных волокон [24].

Тот факт, что поглощение воды мембранами, полученными из медноаммиачного раствора, больше, чем мембранами, полученными из вискозного раствора, свидетельствует, по-видимому, о различиях в их микрокристаллической морфологии. Эти различия, вероятно, обусловлены различием величин растворяющей способности растворителей и, следовательно, разными степенями дисперсности золы перед проведением повторного осаждения.

Целлофаны более проницаемы, чем пергаментная бумага, вследствие их большей степени набухания (табл. 8.6).

Таблица 8.6. Характеристики набухания мембран из пергаментной бумаги и целлофана [24]

Характеристика набухания	Пергаментная бумага*	Целлофан**
Увеличение толщины, %	45	100
Увеличение площади, %	18,5	23,6
Увеличение массы, %	47,5	60,5***

* Мембрана G—155 : 100 для диализа.
** Мембрана «Калле».
*** Для целлофана, полученного из вискозных растворов, увеличение массы — от 45 до 82%, из медноаммиачных растворов — от 99 до 134% [20].

Изменение относительной влажности влияет на проницаемость целлофана для паров воды, что видно из приводимых ниже данных [25—27]:

Относительная влажность, %	Проницаемость, [моль·см²/(с·кПа)]×10^{-13}
100	2700
50	300
0	1,5

8.5. МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В ПРОЦЕССЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Смешение твердых порообразователей с раствором или расплавом полимера, последующая экструзия и затвердевание полученной массы в форме тонкой пленки и избирательное выщелачивание порообразователей растворителем, не растворяющим матрицу мембраны, являются основными стадиями процесса выщелачивания для получения пористых мембран.

Для получения беспримесных мембран при выщелачивании следует вводить в расплав тонкодисперсные наполнители, например коллоидный оксид кремния и гранулы соли. Наполнитель считается инертным, если число взаимодействий между частицами наполнителя и матрицей полимера минимально. Пористость мембран, полученных способом выщелачивания, обычно низка (менее 40%).

Следует отметить, что при получении мембран из растворов с последующим выщелачиванием разграничение между выщелачиванием и другими процессами, на начальной стадии которых также готовили растворы, до некоторой степени произвольно. Каждую мембрану можно отнести к тому или иному виду. Так, образование растворов и мембран из физически совместимых смесей двух полимеров и последующее выпаривание из раствора для получения взаимопроникающей полимерной сетки (ВПС) отнесено к разновидности фазоинверсионного процесса (см. разд. 7.5). Основанием для такого отнесения было появление двух разных жидких фаз до гелеобразования. По той же причине выщелачивание предварительно синтезированных полимеров из мембран, которые были образованы в результате полимеризации из мономеров, рассматривается отдельно (см. разд. 8.6). В этом случае из-

*Таблица 8.7. Влияние концентрации лауросульфата натрия (ЛСН) в вискозном растворе на толщину и проницаемость целлюлозных ультрагель-мембран [28]**

Мембрана	Концентрация ЛСН, % от массы полимера	Толщина, мкм	Проницаемость при 65 кПа, г $H_2O/см^2$
Исходная	—	262	0,369
А	10	259	0,585
Б	20	276	0,712
В	50	353	0,864

* Содержание в мембране (%): целлюлозы — 7, NaOH — 5,8.

кая пористость мембраны при одновременном акцентировании внимания на процессе полимеризации обусловила отнесение процесса к этой категории, а не к фазовой инверсии.

Вероятно, наиболее перспективным процессом выщелачивания является тот, при котором порообразователями являются низкомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) (предпочтительно ионных типов), образующие высокомолекулярные, статистически диспергированные мицеллы в жидком состоянии и сохраняющие эту структуру в твердой матрице полимера [28]. После выщелачивания набухшей твердой матрицы поры занимают объем, в котором первоначально располагались мицеллы ПАВ. Поверхностно-активные вещества следует добавлять к исходному раствору мембраны или суспензии в мицеллярной форме, т. е. в количествах, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Обычно количество ПАВ колеблется от 10 до 200% от массы полимера для мембраны. Пористость с увеличением концентрации ПАВ возрастает (табл. 8.7).

Исходный образец мембраны (см. табл. 8.7) был прозрачным и характеризовался наименьшей пористостью. По мере роста пористости в ряду ультрагель — мембрана повышалась мутность (но не до полной непрозрачности). При добавлении 200% натриевой соли додецилбензолсульфокислоты в вискозные растворы различных концентраций (см. табл. 8.7) образовывались высокопористые непрозрачные микрогель-мембраны. Полученные микрофильтры имели размер пор около 0,2 мкм и задерживали до 10^9 бактерий *Pseudomonas diminuta* в расчете на 1 $см^2$.

Полимеры для мембран не должны быть текучи при комнатной температуре или температуре экстракции мицелл. Наиболее часто в качестве жидких носителей используют воду, низшие спирты и толуол. После затвердевания пленки набухают в жидкости, которая способствует разрыву мицелл на индивидуальные молекулы ПАВ, что облегчает процесс экстрагирования.

Процессы выщелачивания с участием ПАВ были использованы для ряда растворов, содержащих целлюлозу и метоксиметилированный найлон 6,6, и для полиакриловой, поливинилацетатной и полиэтилен-парафиновой решеток. В последнем случае лаурохлорид пиридина использовали в качестве мицеллы ПАВ, что дало возможность получить микропористую полиэтиленовую мембрану.

8.6. ПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

От условий получения полимеризационных термореактивных полимеров зависят свойства полученных мембран: они могут быть плотные или пористые. Так, в случае использования стиролдивинилбензола макропористые или пористые мембраны получают двумя методами. При повышении концентрации ДВБ (способствующего образованию поперечных сшивок) сверх 12% происходит отделение нерастворимых сшитых частиц геля от раствора аналогично тому, как это наблюдается в случае образования фракции золь 2 на стадии до гелеобразования в процессе фазовой инверсии.

Второй метод аналогичен процессам выщелачивания (см. разд. 8.5) и ФИВП (см. разд. 7.5): предварительно синтезированные полимеры добавляют к исходному раствору для выщелачивания на стадии, следующей за полимеризацией. В случае использования С-ДВБ полистирол добавляют в мономерную смесь и удаляют выщелачиванием водой обычно после сульфирования С-ДВБ и введенного полистирола. Ранее было показано (см. разд. 4.2), что полимеризация оксиэтилметакрилата (ОЭМА) в растворе может привести к образованию пористых гидрогелей как ультрагельного, так и микрогельного типов. Образование нерастворимых частичек геля ОЭМА происходит при высоких степенях конверсии, что, вероятно, обусловлено образованием поперечных сшивок в результате взаимодействия между свободными радикалами, возникающими при прохождении реакции передачи цепи.

8.7. ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ

В 1959 г. Силк и Барнес [9] обнаружили, что осколки деления при радиоактивном распаде, вторгаясь и проходя сквозь твердые тела, могут при определенных условиях обусловливать образование узких треков в материале, подвергнутом облучению. Процесс образования треков интенсифицируется при травлении соответствующими реагентами. Позднее это явление было использовано Флейтером [30] для создания класса трековых (Нуклепор) мембранных фильтров, характеризующихся цилиндрическими порами с узким распределением пор по размерам [31].

Треки могут быть созданы в непроводящих материалах — как в неорганических (например, слюдяных), так и в органических (например, полимерных) пленках. При прохождении массивной заряженной частицы (например, тяжелого положитель-

Таблица 8.8. Регистрация треков в различных полимерах [32]

Полимер	Условия травления	Критическая скорость потерь энергии, МэВ/(мг·см²)	Наиболее легко детектируемая частица
Полиэтилентерефталат (Милар)	6 н. раствор NaOH; 10 мин; 70 °С	4	O
Бисфенол-А-поликарбонат (Лексан, Мерлон)	6 н. раствор NaOH; 8 мин; 70 °С	4	C
Ацетобутират целлюлозы	6 н. раствор NaOH; 12 мин; 70 °С	2	He
Нитрат целлюлозы	6 н. раствор NaOH; 2—4 ч, 23 °С	2	H

ного иона) сквозь неорганический материал электроны атомов кристаллической решетки приходят в движение, вызывая взрывообразное образование ионов. Возникающее возбуждение положительных ионов обусловливает их взаимное отталкивание, что приводит к разрушению упорядоченной решетки. Относительная чувствительность различных кристаллических неорганических материалов возрастает с уменьшением значений $\varepsilon E V^{4/3}$ (где ε — диэлектрическая проницаемость; E — модуль Юнга; V — средний объем, занимаемый одним атомом).

При получении треков существует порог тормозных потерь энергии, который приблизительно соответствует одному акту ионизации в плоскости атомов, пересекаемой заряженной частицей. Однако для большинства органических полимеров, когда происходит менее одного акта ионизации на плоскость атомов, образование треков, по всей вероятности, происходит вследствие разрушения химических связей, а не по модели взрывообразного образования ионов. Величина ионизационного дефекта, образуемого ядерной частицей, прямо пропорциональна квадрату электрического заряда частицы и обратно пропорциональна квадрату ее скорости. Последнее явление, возможно обусловлено увеличением вероятности столкновения орбитальных электронов с ионными частицами при одновременном увеличении промежутка времени, в течение которого они находятся в непосредственной близости друг к другу.

Для каждого материала, в котором могут быть получены треки, существует характерное критическое значение скорости тормозных потерь энергии dE/dx (табл. 8.8).

Поскольку максимально возможный уровень dE/dx возрастает с увеличением атомного номера иона, для каждого вещества существует более низкий предел массы тяжелых ионов, при котором могут создаваться треки. Частицы, для которых скорость потери менее этого критического значения, не способны создавать треки, пригодные для травления.

Вследствие того что осколки деления рассеиваются в различных направлениях, их необходимо выравнивать для получения параллельных треков в полимерных пленках. Это осуществляется путем создания коллимированного пучка частиц при удалении источника урана или калифорния от пленки, вакуумировании разделяющего их пространства и облучении тепловыми нейтронами. При этом чем больше промежуток, отделяющий источник от пленки, и чем меньше площадь источника, тем более строго параллельно будут располагаться ряды отверстий.

Деструктурированная зона трека в полимерной пленке состоит из конечных групп, которые являются более реакционноспособными по сравнению с группами, находящимися в объеме полимера за счет больших химической активности и доступности. Вследствие этого треки можно получать путем погружения пленки в кислоту или основание. Однако не все треки, пересекающие протравленную поверхность, будут открытыми.

Если скорость травления полимера обозначить через V_G, а скорость травления треков — через V_T, то треки, образующие с поверхностью угол менее $c=\sin^{-1}(V_G/V_T)$ не будут видны, поскольку материал с поверхности растворяется с большей скоростью, чем будут создаваться треки [33]. С увеличением продолжительности пребывания в растворе треки удлиняются и расширяются в линейном направлении до тех пор, пока не будет достигнута некоторая максимальная длина. Они имеют коническую форму с углом конусности θ_c, который зависит от соотношения R, равного отношению скорости травления трека V_T к скорости травления V_G неповрежденной поверхности. Для больших значений R равенство $\theta_c=2\operatorname{cosec}^{-1}R$ меньше, и углубления приобретают форму цилиндрических каналов с диаметром около 50 Å. При большей выдержке травление проходит с меньшей скоростью, равной скорости травления неповрежденного материала. Если соотношение R по значению приближается к единице, треки будут иметь вид мелких углублений.

Выбор вещества для травления в значительной степени зависит от химической природы полимерной пленки, концентрации, температуры и ориентации разрушаемой поверхности.

Ниже приведены характеристики растворов для травления различных полимерных пленок [33]:

Полимер	Раствор*
Бисфенол А-поликарбонат	NaOH (плотн. 1,3 г/см³)
Полиэтилентерефталат	NaOH (плотн. 1,3 г/см³)
Ацетат целлюлозы	KOH (плотн. 1,4 г/см³)
Нитрат целлюлозы	KOH (плотн. 1,4 г/см³)
Полиметилметакрилат	Царская водка+HF (6 : 1)

* Водные растворы NaOH и KOH.

Длина разрушенных треков зависит от способа их получения. Треки, полученные осколками деления ^{252}Cf на поликарбонатной пленке, имеют максимальную глубину проникновения 20 мкм, а осколками деления ^{235}U — только 10—12 мкм.

Некоторые полимеры очень чувствительны к условиям окружающей среды. Вид треков в ацетобутирате целлюлозы, ацетате целлюлозы и нитрате целлюлозы зависит от способа получения материала. Для регистрации треков требуется присутствие кислорода (по-видимому, для образования реакционноспособных карбоксильных групп). Вследствие разрушения микрокристаллической структуры треками необходимо отжигать ацетат целлюлозы до травления для получения однородных каналов. Треки в нитрате целлюлозы получаются лучшего качества в том случае, когда травление проводят медленно при комнатной температуре по сравнению с процессом быстрого травления при +70 °С, несмотря на то что треки достаточно стабильны при более высокой температуре. Присутствие загрязнений в треках также заметно влияет на геометрию пор. Это обусловлено тем, что зависимость скорости травления от концентрации достаточно сложна, следовательно, это будет влиять на геометрию пор. С другой стороны, поликарбонатные пленки малочувствительны к изменению условий окружающей среды.

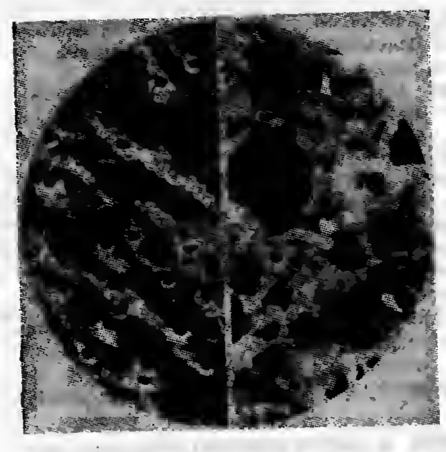


Рис. 8.11. Изображения поверхностн мембраны Нуклепор н фазоннверснонной мембраны с эквивалентным размером пор, полученные методом сканирующей электронной микроскопнн (увелнченне 10 000) [31]:

1 — полнкарбонатная мембрана Нуклепор с размером пор 0,4 мкм; *2* — тнпичная целлюлозная мембрана с размером пор 0,45 мкм; *А* — сравненне поперечных сечений мембран

Для получения отверстий с минимальными диаметрами применяют частичный отжиг перед травлением с использованием более слабых растворителей. Максимальная толщина мембраны ограничена расстоянием, которое проходят бомбардируемые частицы в материале; это расстояние можно увеличить при использовании ускорителей тяжелых частиц.

Максимальная концентрация пор ограничивается, поскольку при высоких дозах мембраны становятся хрупкими и радиоактивными. Для поликарбонатных пленок максимально допустимая доза составляет около 10^{11} осколков деления на 1 см², что соответствует 0,5% от полной площади поверхности с отверстиями в 25 Å. Такая доза может быть получена от источника чистого ^{235}U размером 5000 Å в течение около 10 мин при потоке нейтронов $\approx 10^{13}$ нВ. В случае использования природного урана потребовалась бы выдержка в течение 24 ч.

Следует отметить, что небольшого числа пор недостаточно для того, чтобы пронизать всю мембрану. Это обусловлено тем, что часть осколков деления задерживается самим радиоактивным источником до выхода в вакуумированное пространство, отделяющее мембрану от источника.

Этот нежелательный эффект можно лишь уменьшить (но не устранить) при использовании радиоактивного источника малой толщины. Использование трековых мембран в улавливающих фильтрах, которые применяются для микроскопического исследования. более предпочтительно. чем применение других пористых мембран, вследствие нейтрального фона трековых мембран (рис. 8.11).

Несмотря на то что только трековые мембраны с прямыми цнлнндрическнм порамн, перпенднкулярнымн обеим поверхностям, прнгодны для промышленного нзготовлення, велнсь понскн нных путей создания подобных структур.

Средн ннх можно назвать мембраны из пучков полых волокон, нарезаиных перпендикулярно внутреннему каналу волокна [34], однако этн мембраны трудно поддаются обработке. Тайлом [35] былн предложены ионотропные гелн, но прн этом оказалось невозможным получнть поры с диаметром менее 2 мкм. Предложенный способ использоваиня лазеров, по-виднмому, неперспективен, поскольку при его применении не удается создать поры высокого качества н в достаточной концентрации.

Примечание редактора перевода

В отечествеиной лнтературе понятне трековые мембраны нмеет более широкое толкование. К этому тнпу относят мембраны, получаемые методами ядерной фнзнкн (напрнмер, Нуклепоры, выпускаемые амернканской фнрмой «Нуклепор Корпорэйшн», н отечественные ядерные фнльтры).

Свойства мембран Нуклепор н методы нх получення рассмотрены в данной монографнн, поэтому следует более подробно опнсать свойства отечественных ядерных фнльтров. Полученню н нзученню этнх мембран посвящено много работ, например [1—6]. Нанболее полный обзор прнведен в работе [6], в которой рассмотрены многне аспекты получення, фнзнко-хнмические свойства, структура пор, моднфнкацнн н другне свойства ядерных фнльтров в процессах разделення.

Отличие ядерных фнльтров от Нуклепоров заключается в том, что трекн в нсходных матерналах образуются с помощью пучка однородных многозарядных тяжелых нонов (как правнло, нонов ксенона), энергня которых подбнрается такнм образом, чтобы они заведомо проходнли сквозь толщу полнмерной пленкн, не оставаясь в ней, в то время как Нуклепоры получают прн нспользованни осколков деления урана, вследствне чего онн могут быть загрязнены радноактивнымн продуктамн деления, а это, в свою очередь, сужает область их применения. По той же прнчине ядерные фнльтры имеют более узкое распределенне пор по размерам, чем Нуклепоры.

Ядерные фнльтры с диаметром пор 0,015—12,0 мкм нзготавлнвают на основе полиэтнлентерефталатной н полнкарбонатной пленок толщиной около 10 мкм. Пронзводительность трековых мембран н траднцнонных сетчатых мембран практнческн одннакова. Универсальная для коллоидных частнц завнснмость нх задержкн от соотношення диаметров частнц н пор дает возможность управлять процессом мембранного разделения.

Для расшнрення граннц прнменения ядерные мембраны можно модифнцнровать. Одннм нз методов является плазменное напыленне на нх поверхность ультратонких слоев полнмеров, что прнводит к равномерному сужению пор. Это позволяет направленно нзменять степень смачнваемостн поверхностн пор, адсорбцнонные, структурные н селектнвные свойства трековых мембран.

Ядерные фнльтры разрешены к нспользованню в фармацевтнческой промышленности, медицнне н в любых процессах хнмнческой, пнщевой н бнологнческой технологнй. Ядерные мембраны н нх аналогн Нуклепоры стойкн к воздействню кнслот, слабых щелочей н различных окислнтелей. В последние годы ядерные фнльтры находят все более разнообразное прнмененне, напрнмер для аналнза загрязненнй окружающей среды, очнсткн жидкостей н газов, выделення н изучения размеров н формы клеток, очнсткн белков н вирусов н т. д.

1. *Флеров Г. Н., Барашенков В. С.*//Успехн фнз. наук. 1974. Т. 114. С. 351.
2. *Флеров Г. Н.*//Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
3. *Мчедлишвили Б. В., Бреслер С. Е., Коликов В. М.*//Коллоид. ж. 1978. № 1. С. 59.
4. *Золотарев П. П., Мчедлишвили Б. В.*//ЖФХ. 1980. № 11. С. 2946.
5. *Мчедлишвили Б. В.*//Ж. прнкл. хнмнн. 1985. № 3. С. 547.
6. *Мчедлишвили Б. В., Флеров Г. Н.*//Журнал ВХО нм. Д. И. Менделеева. 1987. Т. XXXII. № 6. С. 641.

Библиографический список

1. W. Brown, *Biochem. J.*, 9, 591 (1915).
2. H. Gregor and K. Sollner, *J. Phys. Chem.*, 50, 53 (1946).
3. J. McBain and S. Kistler, *J. Gen. Physiol.*, 12, 187 (1928).
4. H. Spandau and R. Kurz, *Kolloid Z.*, 150, 109 (1957).

5. A. Michaels, R. Baddour, H. Bixler, and C. Choo, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14, (1962).
6. A. Keller, *J. Polym. Sci.*, 15, 31 (1955).
7. B. Sprague, paper presented at the U.S. — Japan Joint Seminar on Polymer Solid State, Cleveland, Ohio, October 9—13, 1972.
8. H. Bierenbaum, R. Isaacson, M. Druin, and S. Ploven, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 13, (1), 2 (1974).
9. M. Druin, J. Loft, and S. Plovan, U.S. Patent 3,801,404 (1974).
10. T. Sarada, L. Sawyer, and M. Ostler, *J. Membrane Sci.*, 15, 97 (1983).
11. K. Kamada, S. Minami, and K. Yoshida, U.S. Patent 4,055,696.
12. W. L. Gore and Assoc., Inc., Membrane Division, Elkton, MD.
13. R. Gore, U.S. Patents 3,953,566, 3,962,153 (1976).
14. C. Herring, *J. Appl. Phys.*, 21, 301 (1950).
15. W. Kingery, *J. Appl. Phys.*, 30, 301 (1959).
16. F. Rhines, Plansee Proceedings, Third Seminar, Reute/Tyrol, 1958, pp. 38—54; *Chem. Abstr.*, 54, 94141 (1960).
17. V. Kargin, A. Gorina, and T. Koretskaya, *Vysokomolekul, Svedin*, 1, 1143 (1959).
18. *Chem. Eng. News*, 41(17), 48 (1963).
19. A. Weber, German Patent 1,005,696 (April 4, 1957).
20. *Chem. Abstr.*, 60, 10235a (1964).
21. E. Sutermeister, *Chemistry of Pulp and Paper Making*, Wiley, New York, 1920.
22. C. Jayne and K. Balser, *Ind. Chim. Belg.*, 32, 365 (1967).
23. H. Mark, in *Cellulose and Cellulose Derivatives*, E. Ott, H. Spurlin, and M. Grafflin, Eds, Chap. 4, Wiley-Interscience, New York, 1954.
24. E. Manegold and K. Viets, *Kollold Z.*, 56, 7 (1967).
25. H. Spurlin, in *Cellulose and Cellulose Derivatives*, E. Ott, H. Spurlin, and M. Grafflin, Eds., Chap. 9, Wiley-Interscience, New York, 1954.
26. P. Hauser and A. McLaren, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 112 (1948).
27. P. Doty, W. Aiken, and H. Mark, *Ind. Eng. Chem. Ed.*, 16, 686 (1944).
28. D. Bridgeford, U.S. Patent 3,852,224 (December 3, 1974).
29. E. Silk and R. Barnes, *Phil. Mag.*, 4, 1970 (1955).
30. R. Fleischer, P. Price, and R. Walker, *Sci. Amer.*, 220, 30 (1969).
31. Nuclepore® Corporation, Pleasanton, CA.
32. R. Fleischer, P. Price, and R. Walker, *Rev. Sci. Instrum.*, 34, 510 (1963).
33. R. Fleischer and P. Price, *J. Geophys. Res.*, 69, 331 (1964).
34. L. Akobjanoff, *Nature*, 178, 104 (1956).
35. H. Thiele, German Patent, 1,011,853 (July 11, 1957).

ГЛАВА 9

ЖИДКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИ ОБРАЗОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ

Жидкими мембранами называют тонкие полупроницаемые слои, находящиеся в жидком состоянии. Несмотря на то что число синтетических полимерных жидких мембран сравнительно невелико, они будут рассмотрены в данной книге, поскольку по своим свойствам примыкают к проницаемым веществам в конденсированном состоянии.

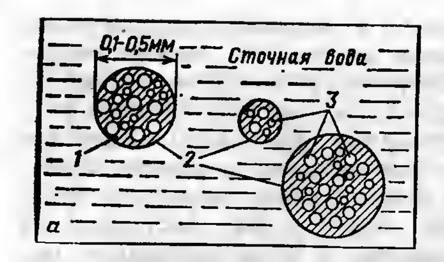
Жидкие мембраны встречаются в разнообразных формах. Бесподложечные мембраны (в виде эмульсии), иногда неправильно называемые жидкими поверхностно-активными мембранами, состоят из сферических капелек субмиллиметрового размера, которые смешивают с растворами различных веществ с целью их регенерации. Подложечные жидкие мембраны бывают двух типов. Жидкие поверхностно-активные мембраны представляют собой полупроницаемые перегородки, состоящие из слоя поверхностно-активного вещества и ассоциированных молекул связанной воды, которые самопроизвольно концентрируются на границе раздела между твердыми полимерными мембранами и растворами питания. Иммобилизованными жидкими мембранами называются мембраны, которые удерживаются в микропористом твердом материале.

Динамически образованные мембраны, несмотря на то что имеют значительные отличия от жидких мембран, также рассматриваются в этой главе, поскольку на начальной стадии они существуют в жидком состоянии. Их получают в виде полупроницаемого барьерного слоя из суспензии тонкодиспергированных частиц при столкновении этих частиц с пористой поверхностью.

Несмотря на то что в настоящее время жидкие мембраны еще не получили широкого применения, высокая проницаемость, характерная для этих мембран, а в некоторых случаях и чрезвычайно высокая селективность дают основания утверждать их перспективность в ближайшем будущем.

9.1. ЭМУЛЬСИОННЫЕ ЖИДКИЕ МЕМБРАНЫ

Эмульсионные мембраны изготавливают путем получения эмульсии из двух несмешивающихся фаз с последующим диспергированием эмульсии в третьей или непрерывной фазе. Несмотря на то что фаза, заключенная в микрокапельках, и непрерывная фаза, как правило, смешиваются друг с другом, фаза мембраны не должна смешиваться ни с одной из них. В том случае, когда вода образует непрерывную фазу, эмульсию называют *вода в масле* (рис. 9.1, *а*). Если же масло образует непрерывную фазу, такую эмульсию называют *масло в воде* (рис. 9.1, *б*). Для стабилизации эмульсий масло в воде до эмульгирования в фазу мембраны добавляют сапонин и глицерин. Сапонин действует как поверхностно-активное вещество, а глицерин упрочняет пленку, предотвращая ее разрушение [1]. Эмульсии вода в масле также стабилизируют добавлением ПАВ. Поскольку необходимый барьер жидких мембран состоит из органической жидкости или воды, который только стабилизируется поверхностно-активным веществом, использование термина жидкая поверхностно-активная мембрана в этом случае оказывается в некоторой степени неправомочным.



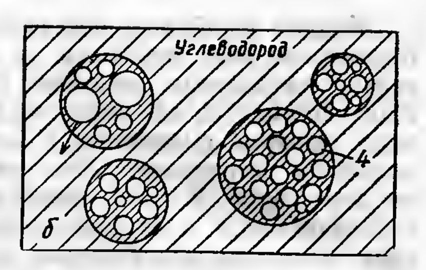


Рис. 9.1. Эмульсии типа вода в масле (*а*) и масло в воде (*б*) [2]:

1 — масляная поверхностно-активная мембрана; *2* — капельки эмульсии (глобулы); *3* — микрокапельки водной фазы реагента; *4* — капелька эмульсии, состоящая из микрокапелек смеси углеводородов, эмульгированной в водном поверхностно-активном растворе (жидкая фаза мембраны)

Изменения в эмульсионных жидких мембранах могут быть рассмотрены на примере специфического процесса экстракции аммиака из сточных вод [2].

Для извлечения аммиака из сточных вод используют эмульсию вода в масле. Жидкая мембрана представляет собой смесь углеводородных растворителей. Коэффициент диффузии пермеата изменяется обратно пропорционально вязкости углеводородов, которые входят в состав жидкой мембраны. Фазу реагента составляет 20%-й (по массе) раствор серной кислоты. Углеводороды и водный раствор серной кислоты эмульгируют для получения масляных капелек (глобул) диаметром 0,1—0,5 мм; размер микрокапелек водного раствора серной кислоты составляет несколько микрометров. После смешения эмульсии со сточной водой аммиак проходит через жидкую углеводородную мембрану и входит в микрокапельки фазы реагента, где взаимодействует с серной кислотой с образованием сульфата аммония. Поскольку ион NH_4^+ нерастворим в углеводороде, он остается внутри микрокапелек фазы реагента. При израсходовании всей серной кислоты микрокапельки фазы реагента будут содержать раствор сульфата аммония. Отработанную эмульсию можно дополнительно проэмульгировать различными способами: обработкой растворителем [3], центрифугированием [4] и электростатической коалесценцией [5].

Известно, что протекание процесса на эмульсионных жидких мембранах зависит от ряда переменных: коэффициента обработки, внутреннего использования реагента, размеров глобулы и микрокапельки внутренней фазы, pH среды питания, продолжительности контактирования, цикличности, протекания процессов утечки и набухания.

Если концентрация NH_3 в питающем потоке составляет 400 мг/л, а концентрация H_2SO_4 в микрокапельках фазы реагента — 20%, обычное стехиометрическое соотношение потока питания к фазе реагента при обработке составляет 19 : 1. В том случае, когда скорость реакции возрастает, серная кислота присутствует в избытке (табл. 9.1).

Под утечкой подразумевают потерю внутренних микрокапелек фазы реагента за счет перехода его во внешнюю фазу потока питания. Утечка возрастает с уменьшением диаметра глобулы (табл. 9.2); этот процесс регулируется путем изменения интенсивности перемешивания. Однако с уменьшением диаметра глобулы (увеличение поверхности мембраны) эффективность экстракции возрастает, что обусловливает необходимость выбора компромиссного варианта.

Таблица 9.1. Зависимость эффективности экстракции и полноты использования реагента от коэффициента обработки [2]

Коэффициент* обработки	Экстракция, %	Полнота использования реагента, %
36,6/1**	53,2	100,0
18,3/1	93,8	96,7
12,2/1***	98,3	76,3
9,2/1***	98,3	56,0

* Коэффициент обработки — отношение стехиометрических объемов фазы питания к фазе реагента.
** Недостаточное количество реагента для полного удаления аммиака.
*** Недостаточное количество аммиака для полного использования реагента.

Набухание — процесс, противоположный утечке, — является результатом переноса воды из фазы питания в фазу эмульсии. Можно предсказать, как будет влиять на эффективность экстракции число циклов и направлений течения потока питания и жидкой мембраны относительно друг друга. Эффективность экстракции возрастает при противотоке и увеличении числа циклов, а также в том случае, когда эмульсии дают отстояться между циклами, однако при этом утечка увеличивается.

Эффективность жидких мембран может быть повышена двумя путями. Первый заключается в поддержании максимальной разницы концентраций диффундирующих молекул между раствором питания и внутренней фазой реагента. Это достигается при взаимодействии диффундирующих молекул с реагентом в микрокапельках с образованием вещества, которое не растворяется в жидкой мембране и, следовательно, не будет диффундировать обратно в питающий раствор. Так, слабые основания (например, аммиак) и слабые кислоты (например, фенол), взаимодействуя с серной кислотой и гидроксидом натрия, превращаются в ионы аммония и фенолят-ионы. Второй путь — увеличение растворимости диффундирующих молекул в жидкой мембране за счет включения носителей в мембрану [6—10]. Например, для экстракции хрома в жидкую мембрану можно добавить третичный амин, который будет взаимодействовать с

Таблица 9.2. Влияние интенсивности перемешивания на эффективность экстракции [2]

Интенсивность перемешивания, об/мин	Диаметр глобул*, мкм	Утечка, % (от объема внутренней фазы)	Экстракция, % (от объема аммиака)
450	420	2,0	61,8
600	310	2,0	76,4
900	210	3,7	93,2
1100	180	7,0	94,9
1400	—	18,3	97,1

* Размер глобул измеряли фотографическим методом.

бихромат-ионом на границе раздела между капельками эмульсии и фазой питания. Затем ионный комплекс амина с бихроматом будет переноситься к межфазной границе с микрокапельками реагента, где гидроксид натрия будет отнимать бихромат-ионы и высвобождать амин для повторения процесса.

Отделение ароматических углеводородов (например, толуола) от алифатических углеводородов (гептана) возможно вследствие более высоких скоростей проникания ароматических углеводородов через водную фазу. Для этого необходимо использовать эмульсию масло в воде. Смесь толуола и гептана эмульгируют совместно с сапонином и глицерином [1]. Эмульсию добавляют к керосину; при этом толуол из микрокапелек проникает в фазу керосина. Отношение проницаемости толуола к проницаемости гексана α возрастает с увеличением частоты перемешивания: от 6 при 55 об/мин до 20 при 370 об/мин. Более полное отделение олефинов от парафинов достигается при использовании таких носителей, как двойная соль ацетатов меди и аммония, образующих комплексы с олефинами, растворимость которых в жидкой мембране больше, чем растворимость самого олефина.

9.2. ПОДЛОЖЕЧНЫЕ ЖИДКИЕ МЕМБРАНЫ

Существуют две модели подложек для жидких мембран: с внешним расположением плотной или асимметричной мембраны, внутри которой находятся жидкая мембрана и раствор продукта, и с удерживанием жидкой мембраны внутри микропористой подложки.

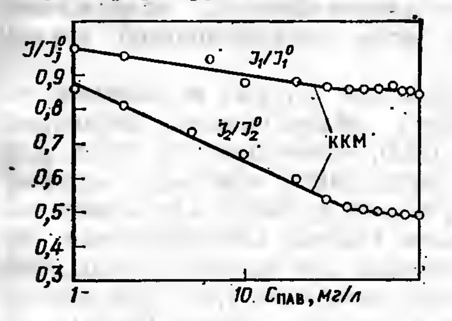
При добавлении некоторых поверхностно-активных веществ в питающий раствор они способны образовывать мембрану не только при внедрении в пористую подложку, но и при самопроизвольном концентрировании на границе раздела между жидким раствором и плотной мембраной в твердом состоянии, сквозь которую они не могут проникать. Поскольку концентрированные межфазные слои сохраняются в жидком состоянии, их можно рассматривать как поверхностно-активные мембраны. Двойной слой, состоящий из плотной мембраны и жидкой поверхностно-активной мембраны, образует композиционную структуру, составляющие которой оказывают влияние на проницаемость и селективность.

Жидкие поверхностно-активные мембраны образуются самопроизвольно за счет способности растворенных молекул формировать поверхность [11]. При этом поверхностная активность связана с гидрофильно-гидрофобным балансом этих молекул; гидрофильная часть стремится удерживать ПАВ в растворе, гидрофобная — удалять ПАВ из раствора. В результате достигается компромиссный вариант — молекулы ПАВ выстраиваются у поверхности раздела, при этом гидрофильные части обращены к раствору, а гидрофобные части направлены в другую сторону. По этой причине такие мембраны всегда образуются у каждой непроницаемой поверхности раздела фаз, находящейся в растворе ПАВ. Давно установлено, что поверхностные пленки растворимых ПАВ оказывают влияние на транспорт вещества через поверхность раздела фаз, аналогично влиянию, оказываемому нерастворимыми пленками [12].

Впервые жидкая поверхностно-активная мембрана из поливинилметилового эфира (ПВМЭ) была применена Мартином для обессоливания методом гиперфильтрации [13]. При введении нескольких частей этой добавки на 1 млн. частей питающего соляного раствора резко возрастает селективность при незначительном уменьшении проницаемости. Это явление, по мнению Михаэльса и др. [14], обусловлено физической блокировкой больших пор молекулами добавляемого вещества. Позднее точку зрения автора [11, 16, 17] этой книги на указанное выше свойство жидких поверхностно-активных веществ разделили Марклей и др. [15].

Более низкая скорость миграции соли через мембрану является результатом уменьшения количества соли на одну часть воды в мембране. Связанная вода способна либо взаимодействовать со свободной водой, либо перемещаться от точки к точке в направлении градиента давления. В результате перенос воды больше переноса соли, что обеспечивает извлечение соли мембраной.

Увеличение количества вводимых ПАВ приводит к постепенному уменьшению скоростей проникновения как соли, так и воды. Это происходит до тех пор, пока не будет достигнута критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) данной добавки в данной среде (рис. 9.2 и табл. 9.3). Причиной этого явления, вероятно, является постепенное покрытие поверхности раздела между ацетатцеллюлозной мембраной и соляным раствором формирующимся слоем ПАВ. Этот слой оказывает воз-



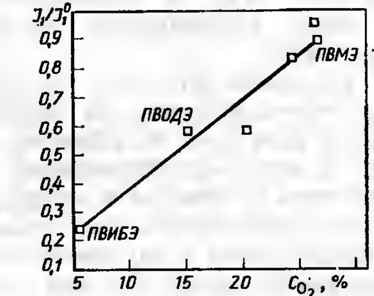


Рис. 9.2. Влияние концентрации ПАВ на приведенные скорости транспорта соли J_2/J_2^0 и воды J_1/J_1^0 [11].

Питающий раствор — 1%-ный NaCl; 5,4 МПа; 25 °С; скорость течения — 100 см/с

Рис. 9.3. Влияние гидрофильности ПАВ на приведенные скорости транспорта воды (питающий раствор — неподвижная дистиллированная вода; 4,1 МПа; 25 °С)

*Таблица 9.3. Зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ) от относительной скорости транспорта воды и соли [11]**

ПАВ	ККМ в 1%-м водном растворе NaCl, мг/л	Минимальная концентрация ПАВ		Средние значения относительных скоростей транспорта при ККМ	
		J_1/J_1°	J_2/J_2°	J_1/J_1°	J_2/J_2°
9*N*-6	25	20	20	0,75	0,56
9*N*-9	43	40	40	0,85	0,52
9*N*-15	50	60	70	0,90	0,47
ПВМЭ	6	5	5—6	0,83	0,45

* Питающий раствор — 1%-й раствор NaCl при 5,4 МПа и 25 °С; скорость течения питающего раствора — 100 см/с.

растающее сопротивление транспорту воды и соли до точки ККМ, при которой жидкая мембрана на основе ПАВ окончательно сформируется на поверхности ацетатцеллюлозной мембраны.

Полагают, что значительные колебания проницаемости и селективности для различных жидких поверхностно-активных мембран обусловлены двумя факторами: гидрофильно-гидрофобным балансом и структурой упаковки внутри и между отдельными мицеллами. При использовании ПАВ с высоким гидрофильно-гидрофобным отношением получают жидкие мембраны, оказывающие большее сопротивление транспорту соли и меньшее воде, чем ПАВ с низким отношением (рис. 9.3).

Эффективность введения добавок подтверждает существование сильного взаимодействия между молекулами воды и их гидрофильными частями, например эфирными группами [18]. Наблюдается сдвиг С—О—С асимметричных пространственных колебаний в длинноволновую область на величину от 0,15 до 0,30 мкм в присутствии воды для поливинилметилового эфира (рис. 9.4) и полиоксиэтиленнонилфенола, содержащего 9 моль этиленоксида на 1 моль нонилфенольной группы (рис. 9.5).

Показано (рис. 9.6), что ПАВ, для которых не выявлено такое взаимодействие, не являются эффективными добавками. Когда речь идет об анионных ПАВ, необходимо учитывать другой фактор — отрицательный заряд самой мембраны, который, несмотря на низкую величину, обычно приводит к отталкиванию одноименно заряженных веществ. Однако блок-сополимер полиоксиэтилена и полиоксипропилена, для которого наблюдался умеренный сдвиг (0,1 мкм) этого колебания (рис. 9.7), оказался совершенно неэффективным в качестве добавки. Поэтому образование водородных связей между водой и ПАВ можно рассматривать как необходимое, но недостаточное условие эффективности ПАВ как добавки. По всей вероятности, структурная упорядоченность внутри жидкой поверхностно-активной мембраны так же необходима, как для твердой мембраны, которую

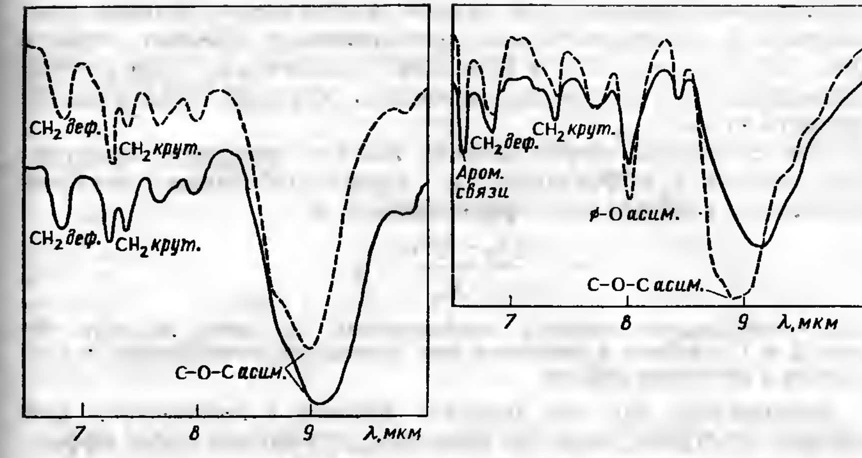


Рис. 9.4. ИК-спектр ПВМЭ в присутствии воды (—) и в ее отсутствии (———) [18]

Рис. 9.5. ИК-спектр полиоксиэтиленнонилфенола в присутствии воды (—) и в ее отсутствии (— — —) [18]

она покрывает. Полагают, что, если в итоге образуется эффективный барьер для переноса соли, должны существовать однородные, близко расположенные области сильно связанной воды. В том случае, когда существует несвязанная вода (например, в случае додецилсульфата натрия) или вода, связанная в блоках, которые пространственно разделены блоками, не связывающими воду (в случае блок-сополимеров полиоксиэтилена и полиоксипропилена), непрерывность между доменами связанной воды будет нарушена, и соль будет способна проникать через области упорядоченной воды.

Формирование поверхностно-активных мембран является весьма эффективным средством увеличения селективности, по-

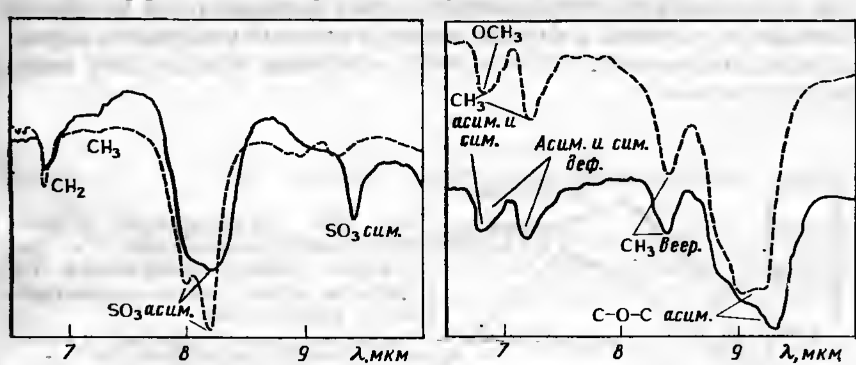


Рис. 9.6. ИК-спектр додецилсульфата натрия в присутствии воды (—) и в ее отсутствии (— — —) [18]

Рис. 9.7. ИК-спектр блок-сополимера полиоксиэтилен — полиоксипропилен в присутствии воды (———) и в ее отсутствии (— — —) [18]

сколько проиицаемость при даниой селективности больше проницаемости, достигаемой при использовании обычного отжига (рис. 9.8). Справедлива и обратиая зависимость: при даниой проиицаемости в случае использования обычиого отжига селективиость меиьше.

Для сравнения эффективности жидких поверхностио-активиых мембран с эффективиостью термообработаиных мембран используют коэффициент эффективности e:

$$e = \frac{\lg S_2 - \lg S_1}{J_{w_2} - J_{w_1}},$$

где S — коэффнцнент снижения солесодержання; J_w — поток продукта; индексы 2 н 1 относятся к значеииям этих параметров соответственно в прнсутствии и отсутствнн добавкн.

Установлеио, что при введении добавок в количестве, при котором $e > 0{,}0436$, свойства мембран улучшаются более эффективно, чем при термообработке (см. рис. 9.8).

Жидкие поверхиостно-активиые мембраны можно предварительио наиосить на плотиую подложечиую мембрану, если примеияется альтернативиый способ создаиия мембраиы из питающего раствора. Это может быть достигнуто путем нанесения на основу мембраиы 0,1%-го раствора поливинилметилового эфира в тетрахлориде углерода в таком количестве, чтобы после испарения растворителя на 1 см² поверхности мембраны осаждалось около 42 мкг полимера.

Как видно из сравнения показателей для поверхностно-активных композиционных и необработанных мембран (со сравиимой селективностью), в процессе обессоливания солоноватой (табл. 9.4) и морской воды (табл. 9.5) при использовании жидких мембран поток продукта на 35—40% больше, чем при использовании мембран, подвергнутых обычному отжигу.

Отиосительные потери жидких поверхностно-активных мембран в результате проникиовеиия через подложечиую мембрану зависят от размера и формы молекул жидкой мембраиы, характеристик пористости подложечной мембраны и от свойств окружающей среды.

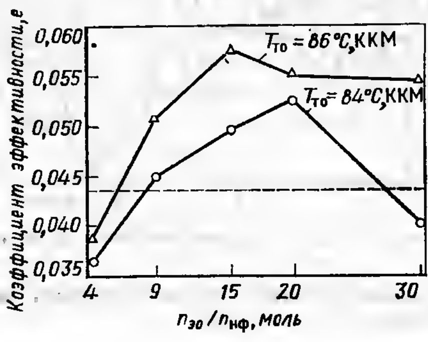


Рис. 9.8. Эффективность добавок полиокснэтиленноннлфенола в пнтающий раствор, содержащий 1% NaCl, в случае использования трубчатых мембран [19].

Условня нспытання: 1%-ный NaCl; 5,5 МПа; 25 °C; скорость течения питающего раствора — 260 см/с; число Рейнольдса — 2700; $n_{ЭО}$ и $n_{НФ}$ — чнсло молей соответственно этнленоксида н ноннлфенола

*Таблица 9.4. Сравнение жидкой композиционной поверхностно-активной мембраны с предварительным нанесением поливинилметилового эфира и необработанной мембраны в процессе обессоливания солоноватой воды [19]**

Параметры проннцаемости	Жндкая мембрана с предварительным нанесеннем ПАВ		Необработанная мембрана	
	за 1000 ч	за 10 000 ч	за 1000 ч	за 10 000 ч
Поток продукта, л/(м²·сут)	946	854	660	614
Суммарное колнчество продукта, л/м²	41 000	372 000	28 400	264 000
Усредненный поток продукта, л/(м²·сут)	990	894	682	619

* Условня нспытания: содержанне NaCl в питающем растворе 10,61 г/л; давление — 5,5 МПа; температура — 25 °C; скорость питающего раствора — 460 см/с; число Рейнольдса — 44 500.

Ниже приведены данные по проницаемости жидких мембран в присутствии добавок [19]:

Условня эксплуатацнн нлн эксплуатацноние характернстнкн	Полнвннилметнловый эфнр	Полиоксиэтнленнонилфенол, содержащий 9 моль этиленокснда на 1 моль ноннлфенола
Концентрацня добавки в питающем растворе, мг/л	20	50
Концентрацня NaCl в питающем растворе, %	3,5	1,0
Рабочее давление, МПа	10,5	5,6
Температура отжига мембраны, °C	92	86
Концентрация добавкн в продукте, мг/л	<0,01	8,5
Солезадержание, %	100	~83

Несмотря на то что условия испытаиия способствуют удерживаиию поливинилметилового эфира, отмечена более высокая проницаемость полиоксиэтилеиионилфеиола. Низкая селективность поливинилметилового эфира, по-видимому, обусловлеиа его высокой молекулярной массой и тем, что ои имеет миогочислеиные гидрофобиые участки (метиленовые группы), каждый из которых представляет собой потеициальиую точку взаимодействия с расположенной ииже ацетатцеллюлозиой мембраиой.

В то же время полиоксиэтиленионилфеиол представляет собой лииейиую молекулу с едииствеиным гидрофобным участком, способиым взаимодействовать с подложкой твердой мембраиы.

Как и в случае использоваиия дииамически образоваиных мембраи, для жидких поверхиостно-активных мембраи иеобязательно их постояиное присутствие в потоке. После формироваиия жидких поверхиостио-активиых мембраи их целостность можио поддерживать, периодически добавляя ПАВ (рис. 9.9).

Жидкие барьерные слои могут быть введены внутрь подложки или иммобилизованы рядом способов: 1) превращением жидкого слоя (например, полиэтиленгликоля) в твердый гель при добавлении гелеобразующего агента (Кабосила или Целлосайза [21]); 2) нанесением пленки из полимера (например, поливинилметилового эфира), потенциально растворимого в водном растворе питания, и регулированием набухания за счет введения ковалентных поперечных связей; 3) удерживанием жидкой мембраны внутри микропористой подложки.

Из иммобилизованных жидких мембран наибольшее внимание исследователей привлекли мембраны третьего типа.

К преимуществам иммобилизованных жидких мембран по сравнению с твердыми можно отнести высокие значения коэффициентов диффузии, растворимости, селективности (в особенности при использовании ускоренного или сопряженного транспорта). Ускоренным транспортом называют процесс, при котором проникновение растворенного вещества через мембрану возрастает в результате протекания обратимой реакции с носителем, который перемещается в обоих направлениях между противоположными сторонами мембраны. Этот принцип соблюдается в ионоселективных мембранных электродах (см. гл. 3).

Сопряженный транспорт — движение ионов металла из одного водного раствора во второй в направлении, противоположном градиенту концентрации, при совместном транспорте иона металла в одном направлении с транспортом иона водорода в том же или противоположном направлениях.

К недостаткам жидкой мембраны этого типа можно отнести унос вещества мембраны из микропористой подложки и ограничение толщины подложки значениями 1—2 мкм, поскольку только в этом случае реализуемый процесс будет экономически выгодным.

*Таблица 9.5. Сравнение жидкой композиционной поверхностно-активной мембраны с предварительным нанесением поливинилметилового эфира и необработанной мембраны в процессе обессоливания морской воды [19]**

Параметры проницаемости	Жидкая мембрана с предварительным нанесением ПАВ		Необработанная мембрана	
	за 1000 ч	за 10 000 ч	за 1000 ч	за 10 000 ч
Поток продукта, л/(м²·сут)	402	335	281	260
Суммарное количество продукта, л/м²	18 200	152 000	12 100	1 112 000
Усредненный поток продукта, л/(м²·сут)	437	364	291	269

* Условия испытания: содержание NaCl в питающем растворе 3,5%; давление — 10,3 МПа; температура — 25 °С; скорость питающего раствора — 460 см/с; число Рейнольдса — 44 500.

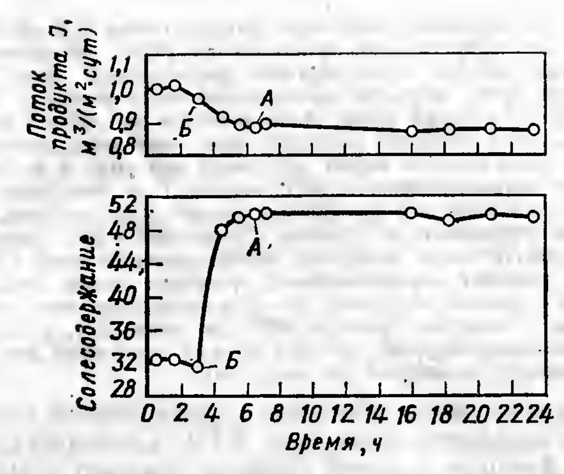


Рис. 9.9. Влияние периодических добавок на характеристики жидкой поверхностно-активной мембраны [20]:

А — удаление ПВМЭ; *Б* — добавление ПВМЭ (20 мг/л): диаметр — 1,27 см; температура отжига — 88 °С; рабочая температура — 25 °С; концентрация питающего раствора 10 г/л; давление — 5,5 МПа

Ниже будут рассмотрены примеры ускоренного транспорта газов (по проницаемости CO_2 и H_2) и сопряженного транспорта ионов металла через иммобилизованные жидкие мембраны (по проницаемости бихромата и сульфата уранила).

Концентрированный (6,4 *М* $CsHCO_3$) водный раствор HCO_3/CO_3^{-2} можно использовать в качестве жидкой мембраны для ускорения процесса извлечения CO_2 из смесей газов, которые инертны в указанных растворах [22]. Со стороны мембраны с более высоким парциальным давлением CO_2 последний реагирует с образованием HCO_3^-. Ион HCO_3^- перемещается на другую сторону мембраны, где он разлагается с образованием диоксида углерода. Парциальное давление CO_2 со стороны высокого давления составляло 533,2 Па, а со стороны низкого давления — от 266,6 до 533,2 Па.

При 25 °С среднее значение коэффициента проницаемости CO_2 составляло $75\cdot10^{-9}$, давление O_2 — $0{,}05\cdot10^{-9}$, коэффициент разделения CO_2/O_2 — 1500, что во много раз превышает значение коэффициента разделения, достигаемого при использовании твердых полимерных мембран. Такой высокий коэффициент разделения обусловлен тем, что при высокой концентрации раствора HCO_3^-/CO_3^{2-} проницаемость O_2 уменьшается в 40 раз и становится сравнимой с проницаемостью воды. При использовании катализаторов, например арсенита натрия, поглощение CO_2 жидкой мембраной возрастает, в результате чего коэффициент разделения может повыситься в 3 раза. Проницаемость H_2S (в виде иона HS^-) можно также увеличить, используя жидкую мембрану, в которой протекает реакция

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}.$$

Со стороны низкого давления вблизи поверхности мембраны ионы HS^- соединяются с протонами, выходя из мембраны со стороны низкого давления в виде H_2S.

Удаление токсичных веществ (например, бихромат-иона) из промывочных вод гальванических производств является важным в экологическом аспекте процессом. Другой важной экологической проблемой является повторное использование воды и токсичных веществ. Для решения этой задачи Смит и др. [23] предложили применить сопряженный транспорт через жидкие мембраны, введенные внутрь подложки (рис. 9.10).

В случае сопряженного транспорта бихромат-иона в качестве комплексообразующего агента используют триоктиламин (R_3N), разбавленный приблизительно двумя частями ароматического растворителя. Амин, растворимый в органической фазе, образует органорастворимый комплекс $(R_3NH)_2Cr_2O_7$ с $Cr_2O_7^{2-}$ и $2H^+$, который может быть извлечен из кислого раствора питания. Образующийся комплекс проходит через мембрану, поступая в основный раствор продукта, где теряет два своих водорода в форме ионов H^+, которые затем взаимодействуют с OH^--ионами. При этом отщепляются ионы $Cr_2O_7^{2-}$, поступая в раствор продукта, и высвобождается амин, который может повторно участвовать в процессе. Движущей силой реакции является транспорт ионов H^+ через мембрану, нейтрализующих ионы OH^- в растворе продукта. Поэтому осуществляемый транспорт ионов $Cr_2O_7^{2-}$ проходит одновременно с транспортом ионов H^+. Для проведения этого процесса можно использовать мембрану Келгард-2400 (см. разд. 8.2), а также полипропиленовую мембрану Акурель, которая служит подложкой для жидкой мембраны, препятствуя ее потерям (см. разд. 7.4).

Поток хрома через мембрану в значительной степени зависит от концентрации амина (рис. 9.11). Существует два конкурирующих фактора: с одной стороны, градиент комплекса хромат-иона с амином увеличивается с повышением концентрации амина; а с другой — с увеличением концентрации амина возрастает вязкость (и, следовательно, уменьшается поток хрома). В конечном результате максимальный поток хрома достигается при концентрации амина около 30% (об.). Способность сопряженного транспорта перемещать растворенное вещество в направлении, противоположном его собственному градиенту концентрации, также является положительным фактором. Начиная с концентрации раствора питания 5 г хрома/л и концентрации раствора продукта 150 г хрома/л, транспорт прекращался при концентрации иона Cr^- в растворе питания 16 мг/л Cr^- и отношении объема раствора питания и объему раствора продукта, равном $10^5:1$. С увеличением концентрации хрома в продукте его поток уменьшался, но незначительно.

Перенос сульфата уранила $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ через жидкую мембрану за счет сопряженного транспорта проходит по тако-

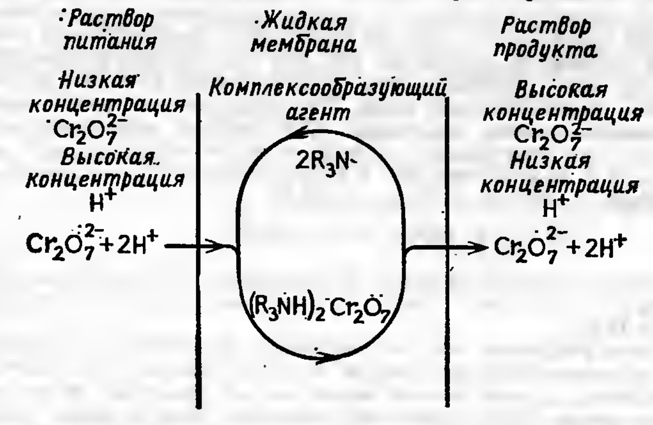


Рис. 9.10. Сопряженный транспорт бихромат-иона через жидкую мембрану, содержащую третичный амин [23]

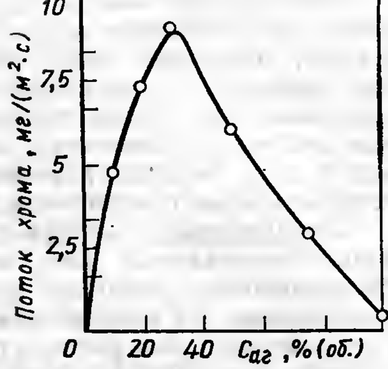


Рис. 9.11. Зависимость потока хрома от концентрации агента в мембране $C_{аг}$ [23].

Агент — аламин в ароматическом растворителе; питающий раствор — 2,0 г Cr/л (как CrO_3); раствор продукта — 40 г NaOH/л

му же механизму [24]. Движущей силой процесса является совместный транспорт ионов H^+, являющихся частью комплекса амина, с ионами сульфата уранила. Сульфат уранила можно выделить из раствора, содержащего ванадий, железо и молибден. При этом ванадий и железо присутствуют как катионы, поэтому не образуют комплексов с амином, а молибден, присутствующий как анион, способен проникать через мембрану. Затем его можно отделить от урана за счет селективного окисления сульфата уранила до нерастворимого соединения UO_4.

9.3. ДИНАМИЧЕСКИ ОБРАЗОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ

Фильтры с предварительно нанесенным покрытием, используемые для отделения коллоидных частиц, были по существу первыми мембранами на пористых подложках. Вследствие возросшего интереса исследователей к гиперфильтрационным процессам разделения были сделаны попытки применить этот принцип для получения перегородок, способных отделять маленькие молекулы и ионы.

Структуры такого типа называют динамически образованными мембранами [25—29]. Вспомогательные средства, улучшающие фильтрование, могут быть добавлены непосредственно в коллоидную суспензию для создания предварительного покрытия. Компоненты динамически образованной мембраны добавляют в раствор питания для образования мембраны на границе раздела между пористой подложкой и раствором питания. Концентрации веществ в растворах питания, требуемые для создания таких мембран, низки — как правило, порядка 50 мл/л или менее. Для сохранения целостности образовавшейся мембраны не требуется непрерывно вводить добавки: в большинстве случаев достаточно периодического введения добавок в количестве менее 1 мг/л.

К преимуществам этого способа можно отнести легкость получения, простоту сохранения целостности мембран, высокие значения потока продукта, низкую стоимость.

Недостатками способа являются несоответствие фильтрующего слоя и пористых подложек, на которых он образуется, а также невысокая степень упорядоченности самой фильтрующей мембраны, что обусловливает их низкую проницаемость (по сравнению с раздельно образованными мембранами). При использовании технического углерода в качестве пористой подложки из-за больших размеров пор не удалось добиться удовлетворительных гомогенности и селективности [29].

Использование ультрафильтрационных мембран в качестве пористых подложек для динамически образованных гиперфильтрационных мембран также неприемлемо вследствие их дороговизны. На современном этапе исследований наиболее удовлетворительные результаты достигаются при использовании подложек с порами размером 1 мкм и менее. Предпринимались также попытки закупоривать поры размером 5 мкм вспомогательными средствами для фильтрования до нанесения мембраны. Весьма многообещающим является использование асимметричных алюмокерамических труб, содержащих маленькие (≈ 1 мкм) поры у границы раздела мембрана — раствор питания и большие поры (около 30 мкм) в подструктуре подложек.

Большая часть полимеров, которые использовали в качестве динамически образованных мембран, относится к классу ионообменных материалов, т. е. содержит положительно или отрицательно заряженные группы, либо те и другие.

В качестве примеров можно привести гуминовую кислоту (получаемую при разложении дубовых листьев), лигнин в окисленной форме, сульфитный крахмал, карбоксиметилцеллюлозу, гомогенизированный Сефадекс (сшитый декстрин), некоторые смолы, сульфированный полистирол, полиакриловую кислоту, четырежды замещенные полиэтиленимины. Нейтральные вещества — поливинилпирролидон, гидроксиэтилцеллюлоза, полиэтиленоксид и блок-сополимеры, содержащие полиэтиленоксид (полиэтилентерефталат или полипропиленоксид), использованные для тех же целей, не дали положительных результатов.

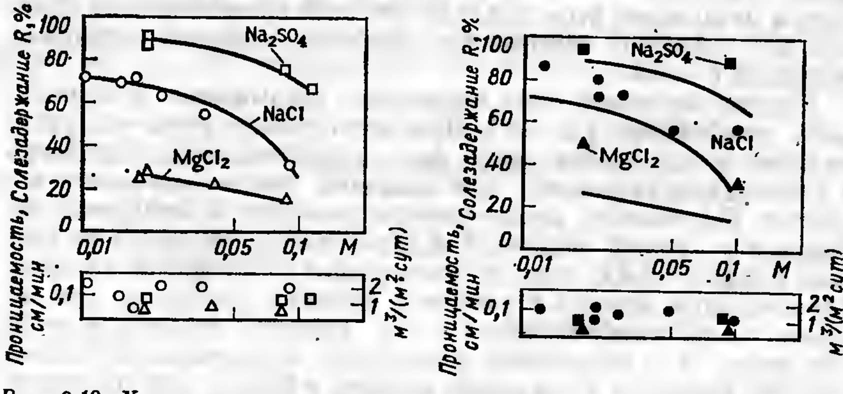


Рис. 9.12. Характеристики процесса обессоливания на динамически образованных мембранах из гуаминовой кислоты [29]. (*M* — молярность раствора по одновалентному иону)

Рис. 9.13. Характеристики процесса обессоливания на динамически образованных мембранах из гуаминовой кислоты и бентонита [29]. (*M* — полярность раствора по одновалентному иону)

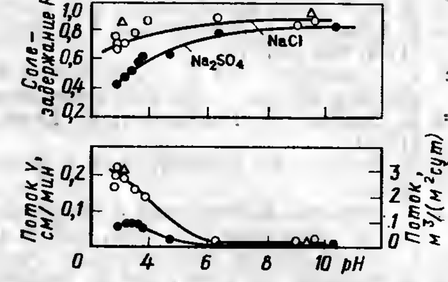


Рис. 9.14. Характеристики процесса обессоливания на динамически образованных мембранах из поли-4-винилпиридина [29]

Гуминовая кислота была использована самостоятельно (рис. 9.12) и в смеси с бентонитом (рис. 9.13). Бентонит, обладая ионообменными свойствами, ведет себя и как вспомогательное средство при фильтровании, что дает возможность решить проблему аномально больших пор на поверхности пористой подложки.

На примере обессоливания при помощи мембраны из поли-4-винилпиридина, динамически образованной на пористой поливинилхлоридной подложке, можно проиллюстрировать зависимость проницаемости и селективности положительно заряженных мембран от pH (рис. 9.14). Для отрицательно заряженных мембран (например, сильноанионных производных смол) характерна обратная зависимость: солезадержание повышается с увеличением pH [28]. Свойства нейтральных мембран менее зависимы от гидрофильно-гидрофобного баланса. Для преимущественно гидрофильного (Плуроник-*F*-108) блок-сополимера полиэтиленоксида и полипропиленоксида (80 : 20) поток составляет 4,1 м³/(м²·сут), а солезадержание — 20% при концентрации раствора питания NaCl, равном 0,05 *M*, и давлении 5,5 МПа [29]. Для преимущественно гидрофобного материала (Плуроник-*L*-101), содержащего только 10% полиэтиленоксида, поток был таким же, а солезадержание при идентичных условиях составило только 12%.

Независимость потока от гидрофильности этих двух материалов свидетельствует о том, что для мембран этого типа характерна значительная физическая негомогенность (и даже неоднородность). Уменьшение проницаемости и увеличение селективности с ростом молекулярной массы полимерной добавки несомненно обусловлено повышением эффективности закупоривания при увеличении размера частиц.

Динамически образованные мембраны в дальнейшем могут затвердевать [30]. Так, например, Эйрандом и др. [30] были получены мембраны с порами размером 0,06 мкм путем фильтрования оксида титана на пористую подложку из нержавеющей стали, имеющую каналы размером 30 мкм, и последующего покрытия композиционной структуры медью в вакууме. Представляет интерес сообщение [31] о нанесении на пористую нержавеющую сталь гидратированного оксида циркония и смеси оксида циркония с полиакриловой кислотой.

Библиографический список

1. N. Li, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 10, 215 (1971).
2. H. Downs and N. Li, *J. Separ. Proc. Technol.*, 2(4), 19 (1982) (Marcel Dekker, Inc., N.Y.).
3. N. Li, T. Hucal, and R. Cahn, U.S. Patent 4,001,109 (January 4, 1977).
4. N. Li, U.S. Patent, 4,125,461 (November 14, 1978).
5. E. Hsu, N. Li, and T. Hucal, U.S. Patent pending.
6. E. Matulevicius and N. Li, *Sep. Purif. Methods*, 4, 73 (1973) (Marcel Dekker, Inc., N.Y.).

7. N. Li, R. Cahn, and A. Shrier, U.S. Patent 3,779,907 (1973).
8. T. Kitagawa, Y. Nishikawa, J. Frankenfeld, and N. Li, *Environ. Sci. Technol.*, 11(6), 602 (1971).
9. F. Frankenfeld and N. Li, in *Recent Developments in Separation, Science*, Vol. 3, p. 285, N. Li, Ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 1977.
10. D. Schiffer, H. Hochhauser, D. Evans, and E. Cussler, *Nature*, 250, 484 (1974).
11. R. Kesting, W. Subcasky, and J. Paton, *J. Colloid Interface Sci.*, 28, 156 (1968).
12. A. Schwartz, J. Perry, and J. Berch, *Surface Active Agents and Detergents*, Vol. 2, Interscience, New York, 1958, p. 418.
13. F. Martin personal communication (March 1963).
14. A. Michaels, H. Bixler, and R. Hodges, *J. Colloid Sci.*, 20, 1034 (1965).
15. R. Markley, R. Cross, and H. Bixler, Office of Saline Water (U.S. Dept. Interior) R. & D. Report 281, (December 1967).
16. R. Kesting, A. Vincent, and J. Eberlin, Office of Saline Water (U.S. Dept. Interior) R. & D. Report 117, (August 1964).
17. R. Kesting, "Reverse Osmosis Process Using Surfactant Feed Addition", OSW patent application SAL-830 (November 1965).
18. R. Kesting and W. Subcasky, *J. Macromol. Sci.*, A3(1), 151 (1969) (Marcel Dekker, Inc., N.Y).
19. W. Subcasky, Final Report to Office of Saline Water (U.S. Dept. Interior) on Contract 14-01-0001-1317 (January 1969).
20. W. Baerg, Third Quarterly Report to Office of Saline Water (U.S. Dept. Interior on Contract 14-01-0001-1438 (March 30, 1968).
21. W. Robb and D. Reinhard, U.S. Patent 3,335,545 (1967).
22. W. Ward, in *Recent Developments in Separation Science*, N. Li, Ed., Vol. 1, p. 153, CRC Press, Boca Raton, FL, 1972.
23. K. Smith, W. Babcock, R. Baker, and M. Conrad, in *Chemistry in Water Reuse*, W. Cooper, Ed., Chap. 14, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, MI, 1981.
24. W. Babcock, R. Baker, E. Lachepelle, and K. Smith, *J. Membrane Sci.*, 7, 71 (1980); 7, 89 (1980).
25. A. Schor, K. Kraus, J. Johnson, and W. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7, 44 (1968).
26. K. Kraus, H. Phillips, A. Marcinkowsky, and J. Johnson, *Desalination*, 1, 225 (1966).
27. A. Schor, K. Kraus, W. Smith, and J. Johnson, *J. Phys. chem.*, 72, 2200 (1968).
28. J. Johnson et al., Quarterly Report to Office of Saline Water (U.S. Dept. Interior) from ORNL (June 15, 1969).
29. K. Kraus, A. Schor, and J. Johnson, *Desalination*, 2, 243 (1967).
30. C. Eyrand et al., U.S. Patent 2,022,187 (February 20, 1962).
31. G. Spencer, Paper presented at Natioal ACS Meeting, St. Louis, April 1984.

ГЛАВА 10

БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

До последнего времени изучение синтетических и биологических полимеров, как и исследования синтетических и биологических мембран, проводилось независимо друг от друга. Однако время таких изолированных исследований прошло. В настоящее время проводятся разработки с целью использования

так называемых синтетических биологических мембран в таких областях, где до настоящего времени применялись исключительно синтетические полимерные мембраны.

Следует отметить, что синтетические биологические мембраны, воспроизводящие функции природных биологических мембран, используются в тех областях, где раньше находили применение только синтетические мембраны. Они явились предметом новой области исследований, которая названа Фендлером химией воспроизведения мембран [1].

В этой главе будут обсуждены структурные и функциональные особенности природных биологических мембран с целью логического обоснования разработки некоторых синтетических биологических мембран, находящих практическое применение для биомедицинских целей, процессов контролируемого освобождения и сохранения энергии, что примыкает к современной мембранологии.

10.1. ПРИРОДНЫЕ БИОМЕМБРАНЫ

Биологические мембраны выполняют ряд функций, которые крайне необходимы для жизнеобеспечения организмов:

1) создают оболочки клеток, которые обеспечивают жизнедеятельность как простых, так и сложных организмов;

2) образуют полупроницаемые барьеры, которые путем переноса регулируют состав вещества внутри клетки;

3) окружают субклеточные органеллы, в которых находятся дополнительные ферментсодержащие мембраны, катализирующие биохимические реакции или служащие для переноса или накопления энергии.

Все биологические мембраны состоят из липидов и протеинов [2]. Простые мембраны содержат протеины, молекулы которых хаотически ассоциируют друг с другом; сложные мембраны содержат протеины, связанные друг с другом в определенном геометрическом порядке. Так же, как и для синтетических мембран, биомембранам свойственна негомогенность по толщине.

Кроме того, биомембраны характеризуются двумя дополнительными степенями асимметрии: они негомогенны в плоскости, параллельной поверхности, и различаются составом экзо- (внешняя часть поверхности клетки) и эндо- (внутренняя часть поверхности клетки) цитоплазматическими областями бимолекулярного слоя (бислоя).

Следует отметить, что липиды, так же как и протеины, различаются составом каждого слоя. Липиды изменяются по составу, но, как правило, состоят из амфифильных жидкостей, содержащих длинные (16—24 атома углерода) неполярные алифатические хвосты и полярные головки. Вследствие своей молекулярной структуры липиды являются поверхностно-активными веществами. В присутствии воды они имеют тенденцию выстраиваться в непрерывные бислои таким образом, что их головки располагаются на обеих поверхностях, соприкасающихся с водной фазой, а хвосты — по нормали к плоскости обеих поверхностей, распространяясь к центру мембраны

(рис. 10.1). Протенны, которые составляют от 50 до 70% массы сухой мембраны, имеют теиденцию к образоваиию глобул с молекулярными массами от 12000 до 15000 и диаметрами 30—50 А [1—4]. Поскольку толщниа липидиого бислоя составляет только 40±5 А, а средияя толщииа мембраны — 70±10 А, часть каждого глобуляриого протеииа выдается из лнпидного бислоя в окружающую водную среду. Любой пассивный перенос осуществляется через липидный бислой, а активный переиос — преимуществеино через глобуляриые протеины. Последиие также играют роль структурио упрочняющих элемеитов аиалогичио микрокристаллитам, которые иногда присутствуют в сиитетических полимериых мембраиах. Другое сходство между биологическими н сиитетическими мембраиами состоит в существоваиии у первых кристаллической и жидкокристаллической фаз, а у вторых — стеклообразиого и высокоэластичиого состояиия соответствеиио ииже и выше характерной температуры перехода. Жесткость крнсталлических бнологических мембраи обусловлеиа более прочными ассоциациями между молекулами протеииа как в том же, так и в соседием слое. Ассоциации молекул протеина друг с другом в более текучих жидкокристаллических мембраиах являются меиее прочными. В последнем случае иепрерывиость в протеииовой либо в липндиой фазе может быть результатом периодического образоваиия н разрыва связей между протеииами. Как правило, протеины во виешием слое отличаются от протеинов во виутреииеи слое. Это приводит к возникновению асимметрии, которая играет важиую роль в процессах переиоса вещества.

Обнаружено множество разновидностей мембранных липидов. Распространены жидкие кислоты, стерины, фосфолипиды, гликолипиды и многие другие типы. Можно провести разграничение между бактериальными, животными и растительными видами. Однако, несмотря на множество отличий, все биомембранные липиды имеют ряд общих признаков. Поскольку все они обладают амфифатическими свойствами, то их характерной особенностью является ориентация полярных групп к водной среде,

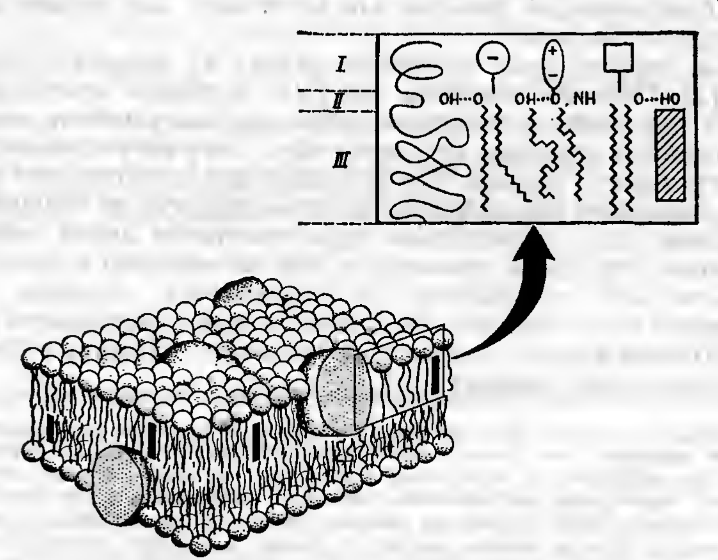


Рис. 10.1. Мозаичная модель клеточиой мембраиы [3]:
I — полярная область; *II* — область водородиых связей; *III* — гидрофобная область

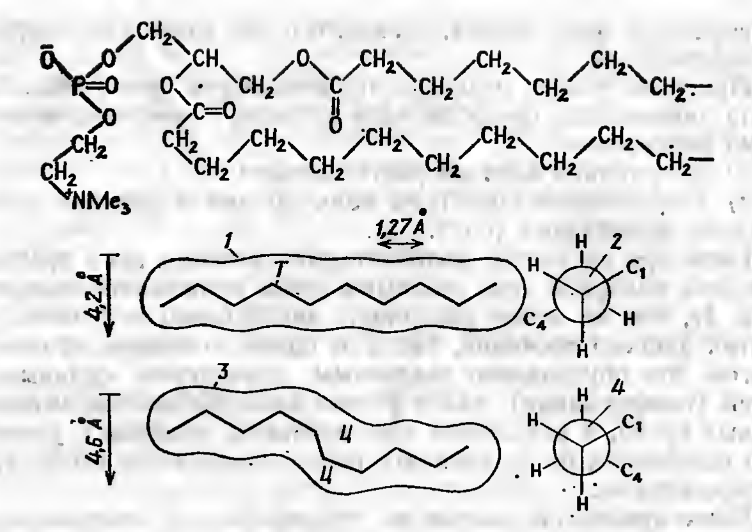


Рис. 10.2. Возможная отиосительная ориеитация н конформация поляриых групп и ацильных цепей для структуры молекулы фосфолипида [2]:
1 — транс- (все); *2 — транс-*; *3* — два изгиба; *4 — цис-*

а неполярных — от нее. Несмотря на то что возможно слабое взаимодействие между полярными головками на соседних липидах, вследствие экранирующих эффектов воды и растворимых электролитов — это взаимодействие минимально. Дисперсионные взаимодействия между неполярными хвостами также являются настолько слабыми, что допускается большая свобода перемещений.

Жидкая природа биомембранных липидов, естественно, обусловливает низкое сопротивление, в результате чего пассивный перенос происходит преимущественно через липидные, а не через протеиновые домены.

Полиметнлеиовые цепн лнпндиых хвостов можио представить как гидрофобиые цилиидры, диаметр которых может нзмеияться в зависимости от усредиенных коиформаций соседних метиленовых групп. Диаметры цилиндров миииыальны, а взаимодействие между соседиими атомами максимальио в случае, когда цепи полиостью прииимают простраиствеииую *транс*-конформацию (рис. 10.2). Площадь поперечиого сечеиия плотно упаковаииых *n*-углеводородиых цепей составляет 18 $Å^2$, что соответствует диаметру около 4,1 Å. Одиако площадь липидиых молекул возрастает при иаличии заряжеииых групп (20,6 $Å^2$ — для стеариновой кислоты) и двойиых связей (32 $Å^2$ — для олеииовой кислоты). Заметим, что площадь также увеличивается с повышеиием температуры и характериых температур перехода, поскольку происходит совместное плавление в результате образоваиия *цис*-коиформаций в полиметилеиовых цепях. Благодаря своей амфифатической природе все биолипиды проявляют поверхиостиую активиость, что позволяет им в присутствии избытка воды (более 15 молекул воды иа одну молекулу липида) самопроизвольио образовывать бислои, которые могут прииимать различные формы.

Протеины составляют до 70% массы биомембраны. Несмотря на то что протеины не связаны с липидами, которые составляют

непрерывную фазу бислоя, ковалентно они влияют на структуру и биомембраны.

Протеины можно отделять от биомембран тремя способами:

1) замещением фосфолипидов другими поверхностно-активными веществами;

2) экстракцией липидов растворителем;

3) разрушением структуры воды солями и другими растворенными веществами (см. гл. 4).

Несмотря на то что полипептидная главная цепь протеинов является полярной (см. сходные с ними полиамиды, описанные в гл. 4), тем не менее полярность значительно изменяется как внутри данного протеина, так и от одной молекулы протеина к другой. Это обусловлено различным характером складывания цепей (конформации), так и разной гидрофобностью аминокислотных групп, в результате чего протеины склонны к уменьшению полярности по сравнению с водорастворимыми глобулярными протеинами.

Ниже приведены данные по гидрофобности аминокислотных боковых цепей [5]:

Боковая цепь	$\delta\Delta F$*, кДж/моль
Триптофан	—14,2
Фенилаланин	—10,5
Тирозин	—9,6
Лейцин	—7,5
Валин	—6,3
Метионин	—5,4
Аланин	—2,1
(—C=, NH—) with vertical bonds below C and N	+17,2
(—C=O... H—N—) with vertical bonds below C and N	—5,9

* Дополнительная свободная энергия перехода из воды в этанол или диоксан при 25 °С.

Тот факт, что протеины и липиды асимметрично распределены и ориентированы в биомембранах, оказывает большое влияние на перенос веществ. Как протеины, так и липиды сохраняют свою односторонность, т. е. для них не характерны перестановки «флип-флоп» в бислое. Однако протеины способны участвовать в латеральном движении в пределах своего монослоя. Такая облегченная латеральная диффузия, вероятно, связана с гидрофобной природой мембранных протеинов (по сравнению с водорастворимыми протеинами), которая, в свою очередь, приводит к относительно слабым взаимодействиям. Латеральная диффузия также обусловлена наличием дефектных структур, которые становятся особенно заметными вблизи температуры фазового перехода. Установлено, что асимметрия протеинов возникает в процессе биосинтеза. Протеины, которые находятся на внешней поверхности клетки (экзопротеины), как правило, содержат углеводы, а протеины, которые находятся на внутренней (цитоплазматической) поверхности клеточных мембран (эндопротеины), их не содержат. Углеводороды, по всей вероятности, стабилизируют или блокируют экзопротеины, и по ним также можно опознавать поверхность клетки. Бóльшая часть протеинов располагается на внутренней, а не на внешней поверхности бислоя.

Протеины могут собираться в обратимые агрегаты при изменении pH среды или температуры, добавлении анестезирующих средств и глицеролизации. Выявлено, что некоторые протеины заключены в специфических областях клетки.

Многие ферменты (протеины-катализаторы) нормально функционируют только в присутствии липидов [6]. Это подтверждается деактивацией и активацией удаления и замещения фосфолипидов. Взаимодействия протеинов с липидами охватывает область от ковалентных связей до ионных и гидрофобных взаимодействий. Можно предположить, что растворимость влияет на стабильность некоторых конформаций, которые, в свою очередь, обусловливают повышенную активность ферментов.

10.2. ТРАНСПОРТ ВЕЩЕСТВА ЧЕРЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

Транспорт вещества через биологические мембраны может осуществляться по нескольким механизмам — пассивная проницаемость, облегченный транспорт, активный транспорт и транспорт в объем.

Пассивная проницаемость сквозь биомембраны осуществляется в результате концентрационных различий по обеим сторонам мембраны и регулируется сорбционно-диффузионным механизмом (см. гл. 2). При исследованиях диффузии в биомембранах коэффициент проницаемости определяют, используя ряд методов: обмен растворенного вещества, меченного радиоактивными изотопами, в отсутствие градиента концентраций и проведением реакции пермеата совместно с другой реакцией. Перенос ионов фиксируется путем измерения проводимости или электродного потенциала.

Энергия активации E_a для самодиффузии воды составляет 16,7—20,9 кДж/моль, в то время как E_a для диффузии воды через взрослую человеческую красную кровяную клетку (ККК) равна 25,1, а через липосомы яйцеклетки (фосфатидилхолина) (ФХ) — 33,5—37,7 кДж/моль [7]. Таким образом, стадией, лимитирующей скорость переноса воды через биомембраны, является не только самодиффузия. Пассивная проницаемость растворимых неэлектролитов, содержащих частицы малых размеров, включает ряд последовательных стадий: перенос через поверхность раздела, дегидратацию растворенного вещества и диффузию через углеводородные цепи. Ацильные цепи образуют свернутые конформации и создают свободный объем, в котором могут размещаться растворенные вещества. От поверхности мембраны к ее центру полярность уменьшается, а подвижность возрастает. Коэффициенты проницаемости для ионов и гидрофильных растворенных веществ через биомембраны намного ниже, чем для воды или неэлектролитов с малыми частицами. Это обусловлено большим значением ΔF ($\approx$167 кДж/моль), требуемым для переноса иона из водного раствора с диэлектри-

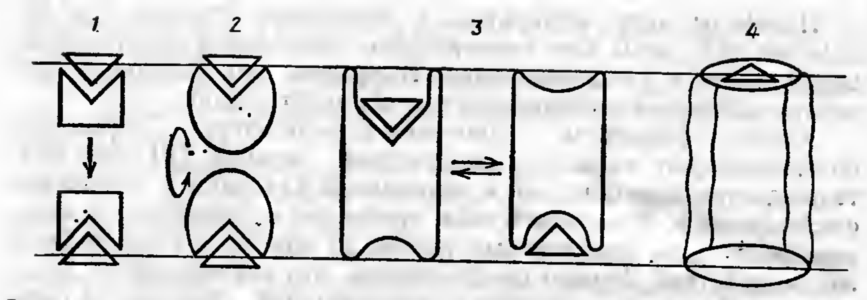


Рис. 10.3. Способы переноса для систем с облегченным транспортом [2]: *1* — диффузия; *2* — вращение; *3* — запираемая пора; *4* — фиксированная пора

ческой константой 80 в липидную фазу с диэлектрической константой около 2 [8]. Такая ситуация встречается при разделении неионизируемых веществ и сильных электролитов при помощи гиперфильтрационных мембран (см. гл. 2). В самом деле, значения проницаемости ионов через чистый гель или жидкокристаллические фазы являются настолько низкими, что, очевидно, перенос через биомембраны происходит главным образом по механизмам, отличным от пассивного.

Облегченный транспорт, осуществляемый по специфическим узлам в биомембране, может проходить в ряде систем (рис. 10.3). Поскольку существует ограниченное число дискретных участков, они могут становиться насыщенными при высоких концентрациях, и скорость переноса растворенного вещества не будет превышать некоторой максимальной скорости.

Существует различие между простым облегченным транспортом, при котором перенос проходит в направлении градиента концентрации, и активным облегченным транспортом, при котором перенос осуществляется в направлении, противоположном градиенту концентраций. В системах с облегченным транспортом снижаются энергетические барьеры для переноса растворенного вещества, и перенос может проходить при помощи носителя или по механизму запирающихся пористых каналов. Носитель является веществом, которое связывает проникающее растворенное вещество на одной поверхности и затем переносит его на противоположную поверхность. Несмотря на то что сами носители обычно не присутствуют в биомембранах, тем не менее на примере некоторых ионофоров можно объяснить механизм переноса, облегченного носителем.

Так, например, и валиномицин, и краун-эфиры (см. гл. 3) могут заключать отдельные ионы внутри своих структур. Экранируя ион от окружающей среды, ионофорный носитель эффективно увеличивает растворимость иона и таким образом облегчает перенос иона через липидные бислои. Другими словами, ионофоры изолируют ионы в липидных растворимых комплексах. Для того чтобы войти внутрь ионофора, катиону необходимо обменять гидратированную им воду на эквивалентные, нейтрализующие заряд группы, например сложноэфирные или амидоацильные кислородосодержащие группы. Селективность по ионам для эластичных ионофоров минимальна. Однако для неэластичных ионофоров (например, валиномицина) определенное пространственное распределение сложноэфирных карбонильных групп, которые «выстраивают» внутренний канал цилиндра, является критическим, и селективность по ионам может быть очень высокой. Например, селективность комплекса валиномицина-K^+ ($r=1{,}33$ Å) по отношению к Na^+ ($r=0{,}95$ Å) составляет $>10^4$, тогда как селективность эластичного ионофора ионактина равна только 15. Полагают, что в свободном валиномицине карбонильные группы ориентированы от центра цилиндра, и тем самым гарантируется свободный доступ ионов в полость. В том случае, когда ионы находятся внутри, карбонильные группы ориентированы по направлению к центру, тем самым стабилизируя ионофор-ионный комплекс. В средах с низкой диэлектрической константой конформация с направленными внутрь сложноэфирными группами является стабильной [9]. Обратная картина наблюдается в полярных средах. Скорость, с которой комплекс переносится через мембрану, может изменяться от 100 до 3000 c^{-1}.

Природа липидов в биомембране также влияет на ионный транспорт в средах с носителем. Поверхностные заряды полярных липидных групп могут защищать соседние ионы и, следовательно, препятствовать поглощению ионов носителями. На эти заряды влияют такие факторы окружающей среды, как pH, ионная сила, температура и т. д. Липидные структуры оказывают также сильное влияние на растворимость и вязкость. В качестве сравнения можно отметить сдерживающее влияние высокой вязкости на подвижность ионов в жидких мембранах, иммобилизованных внутри подложки (см. гл. 2).

Наибольший перенос между соседними клетками происходит через постоянные поры или каналы, расположенные в области щелевых контактов. Каналы принимают форму коротких межклеточных трубок или коннексонов. Последние, в свою очередь, составлены из двух упорядоченных полых цилиндрических протеинов, которые называют внутримембранными частицами (ВМЧ). Коннексон образует непрерывный канал, который тянется из внутренней части одной клетки через две билипидные мембраны до внутренней части другой клетки. Поперечное сечение коннексона является гексагональным и по-видимому, составлено из шести протеиновых субъединиц, которые могут поворачиваться и передвигаться относительно друг друга, вызывая тем самым запирающий эффект, подобный действию ирисовой диафрагмы объектива [10, 11]. Отдельные ВМЧ проникают через клеточные мембраны и образуют обычный запирающийся канал для облегченного транспорта между цитоплазмой клетки и внешней стороной клетки.

Активный транспорт — основной термин, используемый для описания ряда механизмов, по которым растворенное вещество переносится через биомембрану в направлении, противоположном его градиенту концентраций. Один из распространенных механизмов заключается в сопряженном транспорте, при котором затрудненный перенос одного растворенного вещества проходит одновременно с легким переносом другого растворенного вещества (гл. 9). В качестве примера осуществления такого транспорта можно привести систему с сопряженными ионами натрия для сахаров и аминокислот [12] и систему с сопряженными протоном для лактозы. Натрий-калиевый насос вводит два иона K^+ и удаляет три иона Na^+, и клетка гидролизуется в результате гидролиза аденозинтрифосфата (АТФ), который транспортирует два иона кальция для каждой молекулы АТФ.

Протонные насосы, в которых протоны переносятся в результате протекания различных окислительно-восстановительных реакций, реализуют основной способ переноса энергии через мембраны бактерий, митохондрий и хлоропластов.

И, наконец, другим способом транспорта вещества через биомембраны является транспорт в объем. При эндоцитозе происходит транспорт в объем внеклеточного вещества в клетку. После проникновения вещества в плазматическую мембрану происходит смыкание краев мембраны и капсулирование вещества в пределах границ цитоплазмы. В том случае, когда капсулированное вещество является жидким, процесс называют *пиноцитозом,* а если твердым — *фагоцитозом.* Экзоцитоз представляет собой обратный процесс, посредством которого вещество с внутренней стороны плазматической мембраны переносится на внешнюю сторону.

10.3. СИНТЕТИЧЕСКИЕ БИОМЕМБРАНЫ

С целью увеличения концентрации синтетические поверхностно-активные вещества могут ассоциироваться с образованием разнообразных агрегированных форм: монослои, сферические мицеллы, палочкообразные или цилиндрические мицеллы и жидкие кристаллы (рис. 10.4). Однако при этом поверхностно-активные фосфолипиды биомембран склонны к образованию липидных бислоев, в которых с каждой молекулой фосфолипида связано 11 молекул. Структура бислоя является термодинамически предпочтительной, поскольку площадь, занимаемая полярной группой, практически равна площади двух ацильных цепей. Для отличных от *бислоя* конфигураций требуется повышенное сосредоточение гидрофобных хвостов.

Липидные бислои могут быть приготовлены в различных конфигурациях: бимолекулярные липидные (также называемые черные липидные) мембраны (БЛМ) и липосомы.

Значение черных липидных мембран не в том, что они существуют в природе, а в том, что они представляют собой воспроизводимый прототип нормального липидного бислоя. Таким образом, они выполняют роль удобной модели для исследования физических свойств и явления пассивного транспорта для части идеализированного липидного бислоя биомембран. Черные липидные мембраны готовят, покрывая гидрофобную перегородку (содержащую отверстие и разделяющую два водных раствора) раствором липида в органическом растворителе (рис. 10.5). Первоначальный слой оказывается толстым и серым. В течение нескольких минут происходит утонение слоя до 40 Å, что дает интерференционную картину, которая в конце концов превращается в черную.

Полагают, что БЛМ по своей природе являются скорее динамическими, чем статическими и, следовательно, склонны к колебаниям между набухшей и сжатой структурами (рис. 10.6).

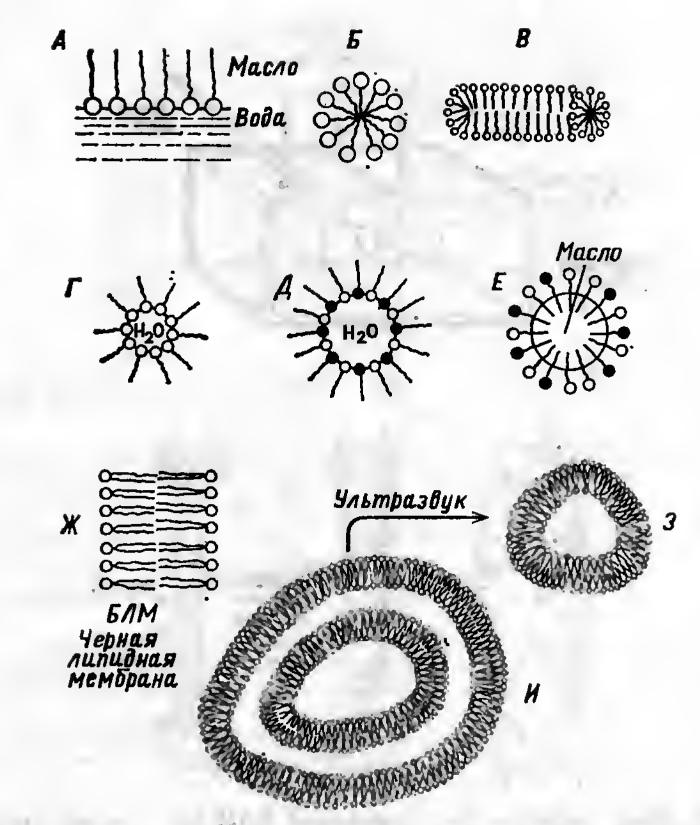


Рис. 10.4. **Упрощенное изображение организованных структур ПАВ в различных средах [3]:**

А — монослой; *Б* — сферическая мицелла; *В* — палочкообразная мицелла; *Г* — перевернутая мицелла; *Д* — микроэмульсия вода в масле; *Е* — микроэмульсия масло в воде; *Ж* — БЛМ — черная липидная мембрана; *З* — монослойная везикула; *И* — многослойная везикула

Несмотря на то что и БЛМ, и липосомы имеют биомолекулярные ламелярные структуры, преимущество первых заключается в том, что камеры по обеим сторонам перегородки являются достаточно большими для того, чтобы можно было ввести электроды и отобрать пробы для анализа.

Предполагаемое значение толщины БЛМ, составленной из двух цепей с 18 атомами углерода (46 Å) и двух полярных групп (14 Å), составляет 60 Å. Электронные микроснимки свидетельствуют о двойной структуре, которая имеет большое сходство с той, которая обнаружена в биологических мембранах. Межфазное поверхностное натяжение как БЛМ, так и биологических мембран изменяется в интервале $0{,}2\cdot10^{-3}$—$3\cdot10^{-3}$ Н/м, что сопоставимо с межфазным поверхностным натяжением между липидной массой и водой. Это означает, что плотность липидов в бислое является почти такой же, как и их плотность в липидном веществе. Электрические емкости как БЛМ, так и биомембран лежат в диапазоне от 0,4 до 0,8 мкФ/см^2. Измерением емкости была определена толщина бислойного диэлектрика, которая оказалась меньше полной толщины мембраны. По-видимому, это объясняет-

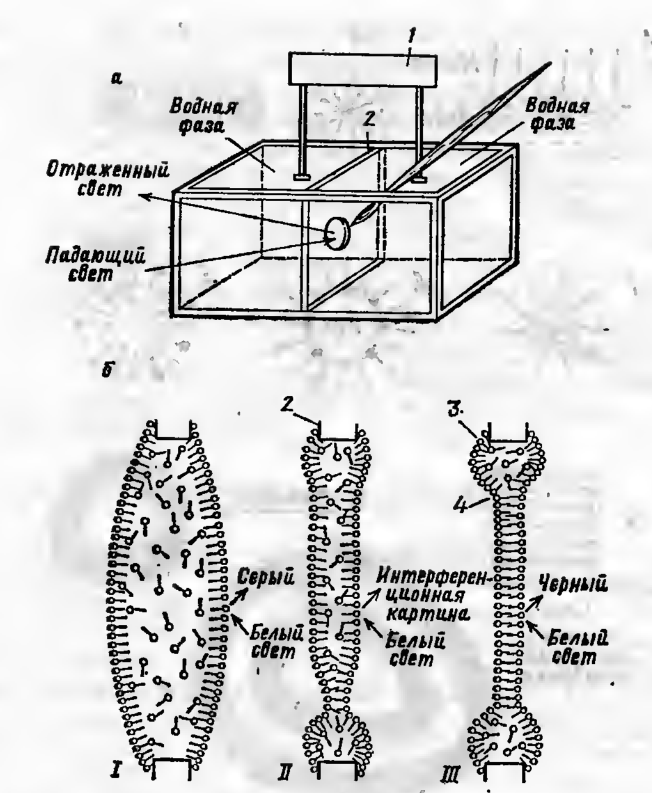


Рис. 10.5. Схема установки для изготовления БЛМ (*а*) и модель изменения толщины БЛМ в водной среде во времени (*б*) [1]:

1 — электрометр; *2* — перегородка; *3* — кольцевой зазор; *4* — граница плоской части; *I* — толстая липидная мембрана; *II* — утонченная мембрана; *III* — бислойная липидная мембрана. Раствор липида (ПАВ) наносят кистью на отверстие, разделяющее две водные фазы

ся тем, что молекулы воды проникают в бислой на глубину трех или четырех метиленовых групп от полярной конечной группы. Возможно, это объясняется отклонением алкильной цепи на 20—30° от перпендикуляра.

На БЛМ было сделано множество электрических измерений: определены электрические сопротивления, проводимости, пробивные напряжения диэлектриков и мембранные потенциалы. Проводимости используют в первую очередь для определения влияния добавок. Как ионные, так и неионные добавки способны изменять транспортные свойства БЛМ. Проницаемость воды колеблется от $5 \cdot 10^{-6}$ до $100 \cdot 10^{-6}$ м/с, что было определено измерением объема воды, прошедшего через мембрану, при установившемся градиенте концентраций [2]. Различная проницаемость разных БЛМ, по-видимому, обусловлена их составом. Проницаемость полярных неэлектролитов через БЛМ значительно ниже, чем проницаемость самой воды. Пассивная проницаемость ионов через БЛМ значительно ниже, чем через настоящие био-

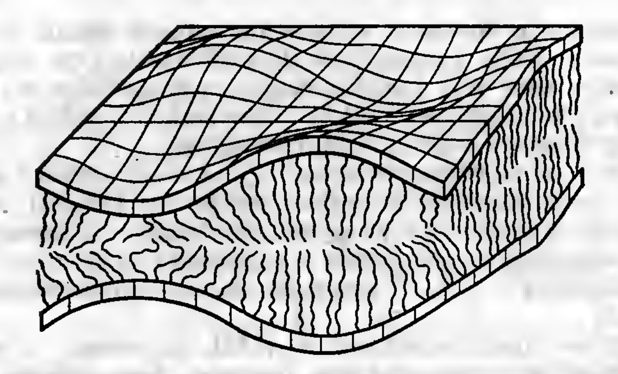


Рис. 10.6. Колышащаяся модель БЛМ [13]

мембраны. Это объясняют более высоким значением диэлектрических констант последних, что вызвано эксклюзией ионов в гиперфильтрационных мембранах (см. гл. 2 и 4).

Несмотря на то что БЛМ представляет собой, вероятно, элементарную модель липидного бислоя, она отнюдь не является единственной (см. рис. 10.4).

Для описания сферических или эллипсоидальных моно- или многослойных замкнутых бислойных структур какого-либо химического состава используют термин *везикула*. Липосомы представляют собой везикулы, которые состоят из природных или синтетических фосфолипидов. Термин липосома первоначально относили к жидкокристаллическим частицам, которые образовывались при диспергировании фосфолипидов в воде, но в настоящее время установлено, что в зависимости от методов диспергирования может образоваться ряд структур. Различают несколько типов везикул: многоламеллярные (МЛВ), моноламеллярные (ОЛВ) и крупные однооболочечные везикулы (КОВ). Последние называют также *целлулами*, или *сферулами*. Липосомы различаются друг от друга формой и размером внутреннего пространства, плотностью упаковки фосфолипидов и характером липидных бислоев. Многоламелярные везикулы образуются в том случае, когда фосфолипиды смешивают с водой в количестве, большем на 30% (по массе) при температуре выше точки перехода в жидкокристаллическое состояние. Они содержат 8—14 ламелей и имеют размер от 5 до 50 мкм. Несмотря на то что МЛВ склонны к гетерогенному состоянию, их высокая гомогенность достигается за счет пропускания через полученные трековые мембраны (см. гл. 8) при температуре ниже температуры фазового перехода.

Имеются сообщения [14] о приготовлении МЛВ в процессе фазовой инверсии. При таком способе в раствор фосфолипида в эфире вводят водный буфер, а затем эфир испаряется. МЛВ, полученные по этому способу, имеют бо́льшие внутренние пространства, чем везикулы, образованные при набухании в воде безводных фосфолипидов [14].

При воздействии ультразвука на МЛВ они разрушаются с образованием мелких моноламелярных везикул, которые представляют собой сферические мешочки размером 180—400 Å, связанные отдельными липидными бислоями. Мелкие моноламелярные везикулы нестабильны при низких температурах: они постепенно коагулируют, превращаясь в МЛВ. Диспергирование

фосфолипидов в большом количестве водной среды приводит к образованию КОВ (диаметром 0,5—10 мкм). Они значительно менее стабильны, чем биологические клетки такого же размера, и склонны превращаться в МЛВ. Считают, что такая нестабильность обусловлена отсутствием протеинов.

Крупные однооболочечные везикулы использовали для улавливания макромолекул, например ферментов [15, 16], и для восстановления протеинов в их функциональных состояниях.

При включении рецепторов — родопсина, цитохром-оксидазы и ацетилхолина — в КОВ проявлялась их биологическая активность [17].

Везикулы, приготовленные из ПАВ, склонных к полимеризации, были использованы как аналоги биомембран [18]. Такие ПАВ содержат в головной и хвостовой части ненасыщенные группы, например алкены или стиролы.

После образования из них везикул в результате фазовой инверсии, или при воздействии ультразвука, последние можно стабилизировать за счет образования сшивок по двойной связи при УФ-облучении или применении инициаторов свободно-радикальной полимеризации — например, азобисизобутиронитрил или персульфат калия. Полимеризованные везикулы оказались устойчивыми к морфологическим изменениям в течение нескольких месяцев. По-видимому, они становятся идеально уплотненными и задерживают капсулированную глюкозу, меченную радиоактивным изотопом ^{14}C, более эффективно по сравнению с нестабилизированными везикулами.

Существует множество областей применения синтетических биомембран. В одних случаях они могут быть использованы как аналоги биомембран, в других — синтетические биомембраны применяются совместно с синтетическими полимерными мембранами. Ниже будут приведены примеры использования мембран.

Для превращения солнечной энергии в электрическую используют твердотельные фотопреобразователи, изготовленные на основе кристаллов кремния, однако из-за высокой стоимости этот метод на практике не применяется. Было предложено несколько альтернативных вариантов с использованием синтетических биомембран. В одном из них используется бактериородопсин, молекулы которого собираются на пурпурной поверхности клеток галобактерий *Halobacterium halobrium* [19]. При поглощении квантов света бактериородопсин подвергается циклической реакции, при которой протоны связываются на цитоплазматической стороне мембраны бактерии и освобождаются на наружной поверхности. Вследствие этого они функционируют как протонный насос, приводимый в действие квантами света для генерирования трансмембранного электрического потенциала и создания разности pH. Молекулы бактериородопсина объединяются в полимеризующиеся везикулы и ориентируются под воздействием электрического поля или поверхностных сил, образуя синтетическую биомембрану, которая функционирует как жидкая фотоэлектрическая ячейка. По данным работы [19], бактериородопсин ориентировали между пленками полиакриловой кислоты и полиакриламида. Образующаяся ячейка генерировала фотоэлектронный ток порядка 20 мкА/см², который был измерен в цепи короткого замыкания при напряжении разомкнутой цепи 50 мВ.

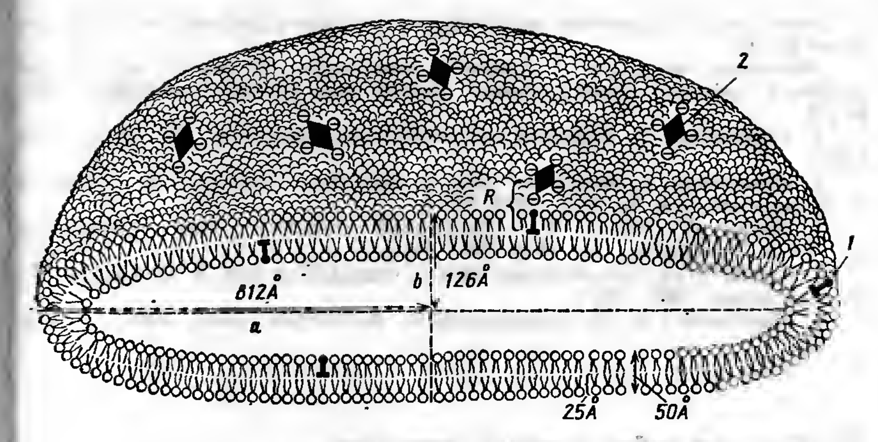


Рис. 10.7. Схематическое изображение озвученной катионной ДОДАС везикулы из ПАВ [20].

Показано предполагаемое положение лизопирина (*1*) и пиранина (*2*) и среднее расстояние между ними *R*

Синтетические биомембраны из ПАВ-везикулов имеют ряд преимуществ по сравнению с синтетическими мембранами других видов [18]. Вследствие их высокого заряда создаются поверхности большой площади. Кроме того, между донорами и акцепторами сохраняются соответствующие интервалы, что чрезвычайно важно для эффективного переноса энергии без самогашения. Положительно заряженные лизопиреновые (донор протонов) ДОДАС ОЛВ легко воспринимают высокую концентрацию отрицательно заряженных молекул пиранина (акцептора протонов) (рис. 10.7). Вследствие высокой концентрации пиранина на поверхности везикул эффективность переноса энергии достигала 43%.

Благодаря прекрасной биосовместимости хорошо сконструированных синтетических биомембран липосомы и везикулы из ПАВ были широко исследованы в качестве капсулирующих веществ для лекарств [21]. В искусственных клетках нашли применение как синтетические биомембраны, так и синтетические полимерные мембраны [22]. Искусственные клетки представляют собой капсулированные системы, которые могут быть введены в организм для эффективного воспроизведения естественных функций. Внутри искусственных клеток содержались ферментные системы, клеточные экстракты, биологические клетки, адсорбенты и др. Большое внимание уделяли созданию заменителей красных кровяных клеток (ККК). Было обнаружено, что микросферы с капсулированным кремнием быстро выводятся из системы кровообращения [23].

Примечание редактора перевода

Транспорту ионов и молекул в биологических мембранах посвящена одна из глав недавно вышедшей монографии [1]. В ней обсуждены вопросы структуры биомембран, общие физико-химические аспекты сложных процессов переноса ионов и молекул, что позволило выявить характерные принципы функционирования биологических мембран.

Более подробио вопросы мембраииого траиспорта рассматрнваются в ра-ботах [2—4].

Некоторым подходам к создаиию мембраииых биореакторов, которые являются прнмером интегрирования мембраиных систем, посвящена работа [5].

1. *Тимашев С. Ф.* Физикохнмня мембраниых процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.

2. *Ленинджер А.* Бнохнмия: Пер. с англ./Под ред. А. А. Баева и Я. М. Варшавского. М.: Мир, 1976. 957 с.

3. *Котык А., Яначек К.* Мембраииый траиспорт: Пер. с аигл./Под ред. Ю. А. Чизмаджева. М.: Мир, 1980. 341 с.

4. *Кагава Ясуо.* Биомембраны: Пер. с япоиск./Под ред. В. Е. Кагана. М.: Высшая школа, 1985. 303 с.

5. *Максимычев А. В., Чаморовский С. К.*//Успехн химии. 1988. Т. LVII. С. 1042.

Библиографический список

1. J. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, 1982.
2. M. Jain and R. Wagner, *Introduction to Biological Membranes*, Wiley, New York, 1980.
3. J. Fendler, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 7 (1980).
4. D. Green and G. Vanderkooi, "Structure and Function of Biological Membranes", in *Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers*, G. Molau, Ed., Plenum, New York, 1971.
5. C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
6. B. Fourcans and M. Jain, *Adv. Lipid Res.*, **12**, 147 (1974).
7. See Reference 2, p. 170.
8. A. Parsegian, *Nature*, **221**, 844 (1969).
9. D. Haynes, T. Wiens, and B. Pressman, *J. Membrane Biol.*, **18**, 23—38 (1974).
10. N. Univin and R. Henderson, *Sci. Am.*, **250**(2), 78 (1984).
11. R. Schultz and S. Asunmaa, *Recent Progr. Surface Sci.*, **3**, 291 (1970).
12. S. Schultz and P. Curran, *Physiol. Rev.*, **80**, 637 (1970).
13. D. Bach and I. Miller, *Biophys. J.*, **29**, 183 (1980).
14. F. Szoka, Jr. and D. Papahadjopoulos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **75**, 4194 (1978).
15. J. Reeves and R. Dowben, *J. Cell Physiol.*, **73**, 49 (1969).
16. J. Reeves and R. Dowben, *J. Membrane Biol.*, **3**, 123 (1970).
17. A. Darszon, C. Vandenberg, M. Schoenfeld, M. Ellisman, N. Spitzer and M. Montal, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 239 (1980).
18. J. Fendler, "Polymerized Surfactant Aggregates as Biomembrane Analogs—Characterization and Utilization", Paper presented at Membrane Conference, Bend, Oregon, November 1983.
19. S. Caplan, "Solar Energy Conversion Using Membrane-Bound Bacteriorhodopsin or Photosynthetic Complexes", Paper presented at Membrane Conference, Bend, Oregon, November 1983.
20. T. Nomura, J. Escabi-Perez, J. Sunamoto, and J. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1484 (1980).
21. See Reference 1, p. 506.
22. T. Chang, "Membrane Technology in Artificial Cells", Paper presented at Membrane Conference, Bend, Oregon, November 1983.
23. T. Chang, *Trans. Am. Soc. Artif. Internal Organs*, **12**, 13 (1966): *26*, 354 (1980).